

## <報文>日本産褐鐵鑛の鑛物學的研究

著者	南部 松夫
雑誌名	東北大學選鑛製鍊研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	11
号	1
ページ	35-66
発行年	1955-09-25
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32238">http://hdl.handle.net/10097/32238</a>

# 日本産褐鐵礦の礦物學的研究

南部 松 夫\*

## Mineralogical Study of Limonite in Japan. By Matsuo NAMBU

About 150 samples of limonite from 38 different localities in Japan were studied by means of microscopic and X-ray powder methods and differential thermal and chemical analyses and obtained the following results :

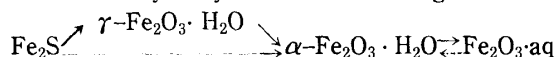
### 1. On limonite after pyrite

(1) Limonite pseudomorphs after pyrite may be classified into goethite type and lepidocrocite type, but the ores always consist of one type containing a small amount of other minerals, few, if any, samples being of pure goethite or lepidocrocite. No lepidocrocite is known to have existed in Japan hitherto, but it was found that it is of very wide prevalence in Japanese limonite ores.

(2) Limonite found in the cappings in large-scale pyrite deposits are always of goethite type, lepidocrocite being rarely present.

(3) Limonite after pyrite is often accompanied by small quantity of hydrohematite and amorphous ferric oxide hydrate.

(4) Pyrite is usually subject to the following oxidation process :

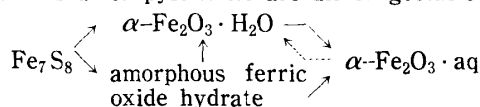


The mineral composition and their mutual quantitative ratios of limonite in their variability reflect the present environment as well as the history it has passed through.

(5) It may be deduced that pyrite distributed in scattered patches in the mother rock form lepidocrocite through comparatively slow oxidation under a circumstance in which alkali is supplied from the mother rock according to the nature of the latter, and thus, under rather a high pH value, while in the gossan type cappings of large-scale deposits, the pH value is low and the oxidation goes on rapidly to form goethite.

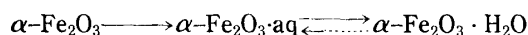
### 2. On limonite after pyrrhotite

Limonite ores after pyrrhotite are all of goethite type, and the oxidation process is as follows :



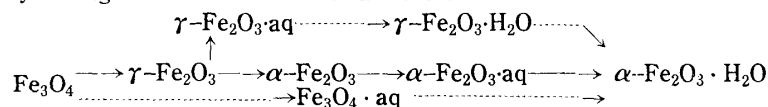
### 3. On limonite after hematite

Limonite after hematite also belongs to goethite type, containing no lepidocrocite. The weathering process, showing that the peculiarity of hydrohematite formation is the intermediate stage is as follows :



### 4. On limonite after magnetite

The limonite altered from magnetite is also of goethite type, but sometimes lepidocrocite is also contained. The weathering process here is the same as given below, but the intermediate formation of hydromaghemite is not well-established.



### 5. On bog-iron-ores

Bog-iron-ores are of goethite type, some having high water content and the low grade of crystallinity so that it may be called hydrogoethite.

6. Main mineral compositions of the Japanese limonites are goethite~hydrogoethite, lepidocrocite~hydrolepidocrocite, hydrohematite, hydromaghemite (?), hydromagnetite and amorphous ferric oxide hydrate.

### 7. On hypogene hydrohematite and hypogene goethite.

Both of these minerals are produced at Ōwani Mine, the ores showing botryoidal texture. No goethite crystallized from hydrothermal solution has been found in Japan. It shows highest crystallinity of all goethite samples. Hydrohematite has the same crystal structure as hematite, but lower crystallinity

than the latter, more than half of the 3~4% water content belonging to  $H_2O$  (+). This shows that this water content is not made up of more additional water, but includes quasi-combined water in nature. The hematite often found to be generated by the aging of goethite seems to belong to hydro-hematite in most cases, judging from its characteristics.

#### 8. Thermal properties of limonite

(1) From the form of DTA curves of limonite ores, the three components of additional water, namely, moisture, absorbed water and capillary water, may be distinguished. The mutual rates of the three are closely related with the crystallinity and genesis of the ore.

(2) The endothermic peak temperature due to the escape of combined water of limonite is not found to be peculiar to goethite and lepidocrocite, but is always subject to changes over wide ranges, showing its dependence rather on crystallinity and genesis.

(3) There are many varieties of goethite from high crystalline specimens to almost amorphous structure. In the DTA curves of the latter variety, it is usual to find an exothermic peak following the endothermic peak due to the escape of combined water. The peak is occasioned when the amorphous ferric oxide in the ore turns into crystalline hematite. Therefore, it is difficult to distinguish such goethite and lepidocrocite by means of DTA.

(4) Limonite acquires higher crystallinity from continued heating at low temperature, cryptocrystalline quartz turning into crystalline quartz.

(5) By heating, goethite becomes hematite and lepidocrocite first turns into ferromagnetic maghemite then into amorphous state and lastly into crystalline hematite.

In the above, the author has made a report on his investigation to elucidate the mineral contents and the occurrence of Japanese limonite ores, and on the correlation of the original mineral with various secondary minerals in the oxidation process of iron sulphide and iron oxide ores.

(Received June 20, 1955)

## I. 緒 言

褐鐵鑛ははじめ  $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$  の化學組成を有する含水酸化鐵鑛に與えられた名稱であるが、<sup>1~2)</sup>含有される水分が區々であるところから一般に  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$  で表わされ、 $n$  は大略  $1/2 \sim 4$  の範圍で變化し、 $n$  の價によつて、例えば第1表の如き鑛物名が與えられたが、<sup>3~5)</sup> この種の分類には結晶學的考慮が拂われていない。

第1表 含水酸化鐵鑛の分類

(T.W. Mellor, 1935)

鑛 物 名	化 學 組 成
水赤鐵鑛 (turgite)	$Fe_2O_3 \cdot 1/2H_2O$
針 鐵 鑛 (goethite)	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$
鱗 鐵 鑛 (lepidocrocite)	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$
褐 鐵 鑛 (limonite)	$Fe_2O_3 \cdot 3/2H_2O$
黃褐鐵鑛 (xanthosiderite)	$Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$
—	$Fe_2O_3 \cdot 5/2H_2O$
(limnite)	$Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$
—	$Fe_2O_3 \cdot 7/2H_2O$
—	$Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$

つた<sup>6)</sup>。

$n=1$  すなわち  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$  は斜方晶系に屬するが、これには  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  の三種の同質異像が知られ、結晶學的性質は第2表の如くである。本表中の  $\alpha$ - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$  及び  $\gamma$ - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$  は共に天然に鑛物として産し、それぞれ針鐵鑛 (goethite), 鱗鐵鑛 (lepidocrocite) と呼ばれているが、 $\beta$ - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$  は未だ天然に産することが知られていない。  $\beta$ - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$  のデータは

褐鐵鑛はその後 X線, 示差熱分析その他種々の精密な方法で研究が續行され、他方化學者による人工試料の研究の結果、含水酸化鐵鑛が鑛物として存在するのは  $n=1$  なる場合のみであることが判明し、含有される水分が不同であるのは褐鐵鑛が結晶水以外の濕分、吸着水、吸藏水等を常に含み、且つ多量の水分を含有する隱微晶質乃至非晶質含水酸化鐵鑛を伴い、又屢々砂・粘土鑛物・腐植酸・褐鐵鑛質碧玉・硫酸鹽・磷酸鹽・砒酸鹽及び酸化鐵鑛等を含有するためであるとされるに至

1) Hintze, C.: Handbuch der Mineralogie I, pt. 2 (1910), 2008.

2) Doelter, C.: Handbuch der Mineral Chemie 3, pt. 2 (1926), 667, 680.

3) Posnjak, E. and H.E. Merwin: Am. Jour. Sci. 47 (1919), 311.

4) Mellor, T.W.: Comprehensive Treatise of Inorg. and Theo. Chem. 8 (1935), 859.

5) Böhm, J.: Zs. Kr. 68 (1928), 567.

6) Palache, C., H. Berman and C. Frondel: Dana's System of Mineralogy, 7th ed. (1944), 682.

7) Wyckoff, R.W.G.: The Structure of Crystal, Supplement to the 2nd. ed. (1935).

Weisser 及び Milligan<sup>8)</sup> が  $\text{FeCl}_3$  溶液を  $90^\circ\text{C}$  で徐々に加熱した際に生じた黄色沈澱物の X 線的研究によるものである。

第 2 表  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の 3 種の同質異像の結晶學的性質

化 學 式	鑛物名	單位胞	結 晶 系	空間群	格 子 恒 數	文 献
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{HFeO}_2$	針鐵鑛	$\text{H}_4\text{Fe}_4\text{O}_8$	斜方晶系	$P_{bnm}$	$a_0 = 4.64 (\text{\AA})$ $b_0 = 10.00$ $c_0 = 3.03$	R.W.G. Wyckoff <sup>7)</sup>
$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	—	斜方晶系	—	$a_0 = 5.28$ $b_0 = 10.24$ $c_0 = 3.34$	Weisser, H.B. & W.O. Milligan <sup>8)</sup>
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{FeO}(\text{OH})$	鱗鐵鑛	$\text{Fe}_4\text{O}_4(\text{OH}_4)$	斜方晶系	$A_{mam}$	$a_0 = 3.87$ $b_0 = 12.51$ $c_0 = 3.06$	R.W.G. Wyckoff <sup>7)</sup>

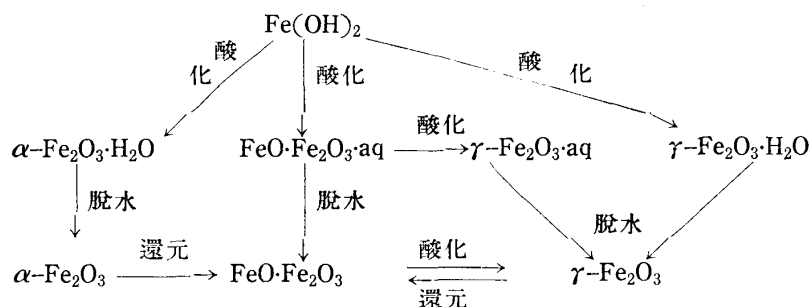
他方純鐵の食鹽溶液中の腐蝕過程を研究した吉岡秀<sup>9)</sup> 阿部隆治<sup>10)</sup>等は第3表の如き  $2\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の存在を確め、 $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  は  $\text{Al}(\text{OH})_3$  と類質同像の  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  に外ならないことを指摘している。

第 3 表  $2\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の結晶學的性質

化 學 式	鑛物名	結 晶 系	空間群	格 子 恒 數	文 献
$2\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	斜方晶系	—	$a_0 = 5.305 (\text{\AA})$ $b_0 = 3.160$ $c_0 = 7.834$	吉 岡 秀 <sup>9)</sup>
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	—	單斜晶系	$P_{21/n}$	$a_0 = 8.99$ $b_0 = 5.12$ $c_0 = 9.92$	阿 部 隆 治 <sup>10)</sup>

含水酸化鐵の化學的狀態とその物理性特に磁性についても多くの研究が行われて來たが、最近この中のある物が磁性材料として注目され、かつ各種の亞鐵酸鹽の製造の基本となることから、この方面の研究は更に活潑になつている。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$  の酸化過程の研究によると、<sup>11~12)</sup>  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  の存在が問題となり、他の含水酸化物との関係は例えば第4表の如く

第 4 表  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  の酸化過程



されている。<sup>13)</sup>  $\alpha\text{-}$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  は何れも強磁性を示さないが、 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  は共に強磁性を有し、かつスピネル型の結晶構造を有するものと推定されている。この種の含水酸化鐵鑛 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  も含めて) が果して天然に産するか否かについては、いまだ充分な吟味が行われていない。かくの如く褐鐵鑛の鑛物組成に關しては幾多の未解決の問題が残されている。

褐鐵鑛はよく知られている様に地下湧水、陸水又は海水中の鐵分が化學的或は生物化學的に沈澱したものと、含鐵鑛物の風化生成物の二者に大別され、稀に低温性熱水溶液から生じたものも

8) Weisser, H.B. and W.O. Milligan: Jour. Am. Chem. Soc. 57 (1935), 238.

9) 吉岡秀: 科學, 18 (1948), 413.

10) Abe, R.: Jour. Phy. Soc. Japan. 6 (1951), 345.

11) Mellor, J.W.: Comprehensive Treatise on Anorg. and Theo. Chem. 13 (1934), 721.

12) Mellor, J.W.: Comprehensive Treatise on Anorg. and Theo. Chem. 13 (1934), 762.

13) 武井武: 日本金屬分報, 7 (1954), 54.

知られている。<sup>6)</sup> 以上の様に種々の異つた成因が知られ、かつ褐鐵鑛鑛物には前述の様に多くの變種があるので褐鐵鑛はそれぞれの生成環境を反映して、鑛物内容を異にし、同一鑛物種にあつてもその性質に或る程度の變動性の存在が豫想される。従つて褐鐵鑛の鑛物組成を詳細に吟味しその産狀と関連づけることによつて逆にある褐鐵鑛の生成條件とその變化を或る程度推察し得る筈である。かゝる觀點からの研究は從來殆んど行われていない様に思われる。

翻つて本邦産褐鐵鑛の鑛物學的研究は沼鐵鑛に關するものが 2, 3<sup>14~15)</sup> あるに過ぎない。これらの結果によると鑛物種は總て針鐵鑛であるとされ、鱗鐵鑛の存在はいまだ知られず、且つ熱水溶液からの初成的なものや、 $\alpha$ -,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{aq}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\cdot\text{aq}$  の存否については殆んど注意が拂われず、ヤケ型褐鐵鑛の研究は形態的な觀察をのぞいては絶無といつてよい。

この様な事情に鑑み、本文において本邦産褐鐵鑛の産狀及び鑛物内容とその本性について述べるが、岩石及び鑛床の天然酸化を解明するための有力な手懸りを與えると思われる硫化鐵鑛並びに酸化鐵鑛の褐鐵鑛化過程に特に留意する。

ただし本報告は概報であつて多くの事項については更に詳論することが必要であるので、これらについては別報することにしたい。

## II. 試料、實驗裝置及び實驗方法

筆者がこれまで取扱つた褐鐵鑛は國內 60 産地のもの約 250 種、外國産のもの 10 産地 20 種である。これらの中には産狀の不明瞭なものが相當含まれているので、研究の目的上、成因の明瞭な國內の 38 産地から得られた 150 試料を直接の研究對象とした。

試料は顯微鏡的（反射及び透過）、X 線的、熱的（特に示差熱分析）の諸方法で詳細に調べ、必要に應じて化學分析を併用し、得られた結果と産狀との連關性を求めることに重點を置いた。

示差熱分析は古くより行われた方法であるが、近時鑛物學界で適用範圍が擴張され、種々の改良が加えられている。<sup>16~24)</sup> 筆者の使用したものは、從來使用されたものと大差がないので細部についての説明は省略するが、裝置の中で最も重要な位置を占める試料支持器について若干の改良を加えた。示差熱分析曲線が從來やゝもすると再現性に缺けるのは試料の挿入、除去に際して支持器が動揺し、かつ熱電對が不安定であることに歸因する。かゝる點に留意して新たに試作したのが第 1 圖に示した如きものである。本容器は結果的に McConell<sup>20)</sup>等の考案した支持器の改良型になつている。材質は純 Ni である。試料は -200mesh のもの 0.5g 使用し、溫度は毎分 10°C 宛上昇せしめた。

X 線による研究は試料が塊狀、粉狀又は他鑛物の假晶をなして産し、鑛物自體の結晶形を示すことが尠いので専ら粉末法に據つた。對陰極は鐵を用い、35KV, 6mA の下で通常 1 時間露出したが、結晶度の低いものにあつては數時間乃至 10 數時間露出したものもある。フィルムは Kodak Blue-Brand X 線フィルムを用い、黃鐵鑛及び石英の廻折線で補正して面間距離  $d$  (Å 單位) を求め、比較強度 (I) を次の 5 種に區分した。vs: 甚強, s: 強, m: 中等, w: 弱, vw: 甚弱, 擴散した太い線は (b) を附記した。磁鐵鑛・赤鐵鑛・針鐵鑛・鱗鐵鑛の面間距離の計算値はそれぞれ次の格子恒數より求めた。  $a_0=8.374\text{\AA}$ ;  $a_0=5.029\text{\AA}$ ,  $c_0=13.730\text{\AA}$ ;  $a_0=4.64\text{\AA}$ ,  $b_0=10.0\text{\AA}$ ,  $c_0=$

14) 末野梯六, 小出博: 戰研 G-2 土窯式製鐵法研究報告. (1944).

15) 向正夫: 日鑛, 66 (1950), 123, 202.

16) Grim, R.E. and R.A. Rowland: Am. Min. 23 (1942), 746.

17) Grim, R.E. and R.A. Rowland: Jour. Am. Ceramic Soc. 27 (1944), 5.

18) Kulp, J.L. and P.F. Kerr: Am. Min. 33 (1948), 387.

19) Whitehead, W.L. and I.A. Brager: Sci. 111 (1950), 279.

20) McConell, D. and J.W. Early: Jour. Am. Ceramic Soc. 34 (1951), 186.

21) Haul, R.A.W. and H. Heyotek: Am. Min. 37 (1952), 166.

22) Stone, R.L.: Jour. Am. Ceramic Soc. 35 (1952), 76.

23) 須藤俊男: 鑛物學雜誌, 1 (1953), 84.

24) Collins, G.A. and A. Graham Swan: Canad. Min. Met. Bull. 47 (1954), 533.

$3.03\text{\AA}$ ;  $a_0=3.87\text{\AA}$ ,  $b_0=12.51\text{\AA}$ ,  $c_0=3.06\text{\AA}$ . また面間距離, 比較強度の比較値として H.M. Marel<sup>25)</sup> の實測値を採用した. 同氏の廻折線の比較強度の  $bv$  は辛うじて見える線を示す.

### III. 黄鐵鑛後の褐鐵鑛

黄鐵鑛は天然風化によつて容易に酸化して褐鐵鑛に變ずる. 所謂“焼け”の大部分はかかる例であり, 黄鐵鑛鑛床の露頭部が屢々褐鐵鑛として稼行される. この種の褐鐵鑛は通常不規則塊状であるが, また黄鐵鑛の假品をなすことも多く, 本邦にても  $a(100)$ ,  $o(111)$ ,  $e(210)$  の單形やこれらの双晶又は集合よりなる場合が知られ, 産地及び假品の結晶形態に因んで武石, 榊石, 角石等の名稱で呼ばれている.<sup>26)</sup> しかしながら假品をなす褐鐵鑛は一般に黄鐵鑛の表面を薄く被覆するに過ぎない場合が大部分であるため, 褐鐵鑛を單獨に分離する困難さも加つて, これまで黄鐵鑛後の褐鐵鑛が如何なる鑛物内容を有するかの研究がなされないにもかかわらず, ただ漠然と總て針鐵鑛であるかの如く誤解されている. 筆者はこの種の試料を多數調べた結果, 針鐵鑛のみで構成されることはむしろ稀で, 普通の場合種々の程度で鱗鐵鑛, 加水赤鐵鑛 (hydrohematite) 及び非品質含水酸化鐵鑛を含み, 且つ鱗鐵鑛を主とするものも意外に多いことを知つた.

#### 1. 黄鐵鑛後の針鐵鑛

こゝに取扱う針鐵鑛は黄鐵鑛の假品を有するもの及び塊状のものにあつては, 他の硫化鑛物を伴わないものであつて, 黄鐵鑛より變化したことが充分確かなもののみである. この種の針鐵鑛はX線及び示差熱分析では不純物の存在を示さないが, 顯微鏡下では鱗鐵鑛の少量を殆んど例外なく含み, かつ屢々石英及び粘土鑛物を伴っている.

##### i) 岩手縣上閉伊郡栗橋村鶯瀧産針鐵鑛

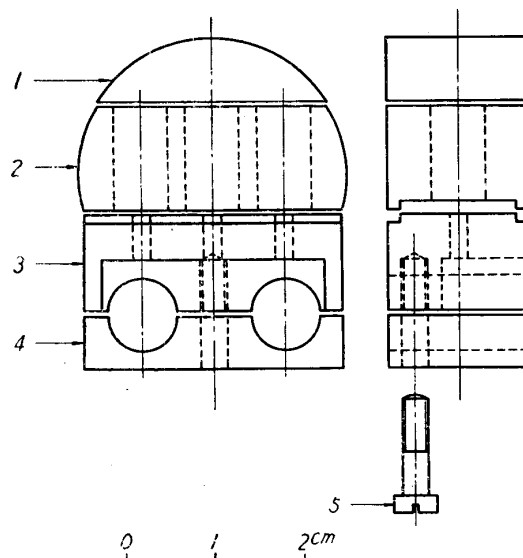
##### a) 肉眼的並びに顯微鏡的觀察

針鐵鑛はベグマタイト中の品洞又は割目の中に自形の石英と共生して, 不規則塊状をなしているが, 稀に石英間隙に黄鐵鑛の假品として徑1~2mm大の  $a(100)$  の良結晶をみることがある. (第2圖) 極めて新鮮な赤褐色をなし, 緻密堅硬である. 條痕橙色, 硬度は5程度である.

透過顯微鏡下では赤褐色ないしは暗褐色で, 網目狀組織をなし, 網目の内側は鱗片狀または球顆狀に黄鐵鑛を交代し盡している. まれに石英微粒を認める. (寫眞1-A) 反射鏡下では灰色で濃淡の差があり, X線粉末寫眞で吟味した結果では結晶度の高いもの程淡色である. 反射多色性は弱いが異方性は顯著で, 硬度は磁鐵鑛・赤鐵鑛より遙かに軟かい. 稀に鱗鐵鑛が包有されるが(寫眞1-B) 黄鐵鑛の褐鐵鑛化の或時期に針鐵鑛と同時に品出したものである. 鱗鐵鑛は針鐵鑛に比較すると硬度や、低く反射色は灰白色で明るい.

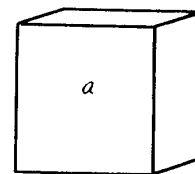
##### b) 化 學 成 分

針鐵鑛を精選し化學分析を行つた結果は第5表の如くである.  $\text{SiO}_2$  の一部は石英乃至褐鐵鑛



第1圖 示差熱分析用試料支持器

1: 試料支持部蓋, 2: 試料支持器,  
3: 熱電對支持部, 4: 固定臺, 5: 固定ボルト



第2圖 鶯瀧産黄鐵鑛後の針鐵鑛假品

25) Marel, H.W.: Jour. Sediment. Petro. 21 (1951), 14.

26) 伊藤貞一, 櫻井欽一: 日本鑛物誌, 3版 (1947), 217.

質碧玉 (limonitic jasper<sup>27)</sup>) として恐らくはこれに多少の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を伴ない, 残余の  $\text{SiO}_2$  は

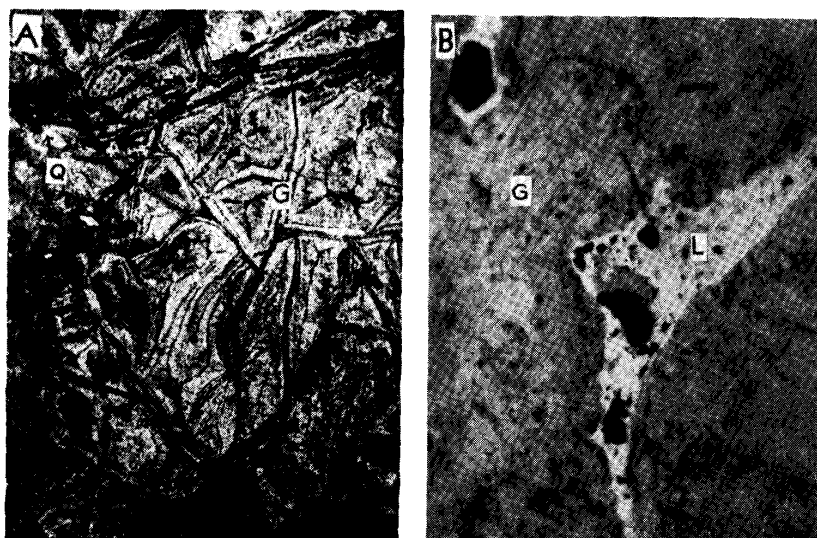


写真1 鶯瀧産黄鉄鉱後の針鉄鉱の顕微鏡写真

A : 透過光,  $\times 330$ , B : 反射光,  $\times 250$ ,

G : 針鉄鉱, L : 鱗鉄鉱, Q : 石英

第5表 鶯瀧産黄鉄鉱後の針鉄鉱の化学成分

	1	2	3
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	82.20	.515	1.00
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.18	.012	
$\text{SiO}_2$	3.36	.056	
$\text{H}_2\text{O}(+)$	10.58	.588	1.14
$\text{H}_2\text{O}(-)$	0.70	.039	
計	98.02		

1 : 重量百分率, 2, 3 : 分子比

$\text{Al}_2\text{O}_3$  と共に粘土鉱物をつくつて, 針鉄鉱の割目に附着するものと思われる.  $\text{H}_2\text{O}(+)$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のモル比は 1.14 であるが不純物中の水分を考慮すると更に 1 に接近する.

#### c) X線粉末廻折線

針鉄鉱のX線粉末写真を撮影し, 面間距離と比較強度を求めると第6表を得る. 面間距離の計算値及び E.H. Marel<sup>25)</sup> の測定値と比較すると良好なる一致を示す.

#### d) 示差熱分析

示差熱分析曲線 (第3圖) の  $200^\circ\text{C}$  以下の僅かな吸熱ピークは針鉄鉱中の附加水の離脱により,  $370^\circ\text{C}$  の著しい吸熱ピークは針鉄鉱が結晶水を失つて赤鉄鉱に轉移することに歸因する. 鏡下で認められた鱗鉄鉱がX線粉

末法でも示差熱分析でもその存在を示さないのは微量であるためである.

第6表 鶯瀧産黄鉄鉱後の針鉄鉱のX線粉末廻折線

1		2		3		1		2		3	
hkl	d	d	I	d	I	hkl	d	d	I	d	I
110	4.20	4.23	vs	4.22	vs	030	1.47	1.45	m	1.46	w
		3.94	w(b)			112	1.43	1.42	vw	1.42	bv
120	3.40	3.40	vw	3.40	vw	122	1.38	1.39	vw	1.39	bv
		2.99	vw			311	1.36	1.36	w(b)	1.36	bv
130	2.70	2.69	s	2.70	m	132	1.32	1.31	w	1.32	vw
		2.58	w	2.58	w	212	1.26	1.26	vw	1.26	bv
111	2.46	2.44	vs	2.45	s	142	1.25	1.24	vw	1.24	w
210	2.25	2.24	w	2.25	w	180	1.21	1.20	vw	1.20	bv
140	2.20	2.18	m	2.19	w	242	1.13	1.14	vw(b)	1.14	bv
141	1.78	1.80	vw	1.80	vw	302	1.11	1.12	w	1.12	vw
240	1.70	1.71	s	1.71	m	252	1.07	1.06	vw(b)	1.07	bv
030	1.67	1.69	vw	1.63	bv			1.05	vw	1.05	bv
151	1.59	1.60	w	1.60	bv	172	1.01	1.02	m(b)	1.02	bv
		1.52	m			0100	1.00	1.01	m(b)	1.01	bv
		1.50	m	1.51	w						

1 : 針鉄鉱の計算値

2 : 鶯瀧産針鉄鉱の測定値

3 : H.W. Marel の測定値

27) Boswell, P.F. and R. Blanchard : Econ. Geol. 24 (1929), 791.

ii) 鳥取縣能義郡山佐村産針鐵礦<sup>28)</sup>

## a) 結晶形と一般的性質

假晶をなす針鐵礦は黒褐色をなしてもろく、 $a(100)$ の單形、 $a$ の並行連晶及びこの集合體よりなる。單形をなすものの一邊は5~18mm程度である。單晶を割つて觀察すると大部分は黃鐵礦よりなり、針鐵礦は結晶の表面又は割目にそうて0.5~1.5mmの厚さで緻密な薄膜狀に發達し、この最外縁部はさらに黃褐色粉狀體に變つてゐる。薄片で

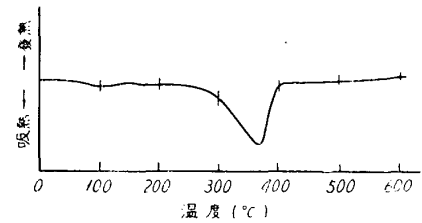
は微細で不透明な黃鐵礦を包圍して黃褐色、赤褐色、黒褐色等の色彩で、それぞれが濃淡の差を示す球顆狀組織をなし、同一帶に屬するものもそれぞれ結晶方位と結晶度を異にしている。(寫眞2-A) 最外縁部の粗鬆體

は内部のものより反射多色性、異方性共に劣る。試料中のあるものでは球顆狀をなす針鐵礦の一定の帶中に鱗鐵礦が集中することがある。(寫眞2-B)

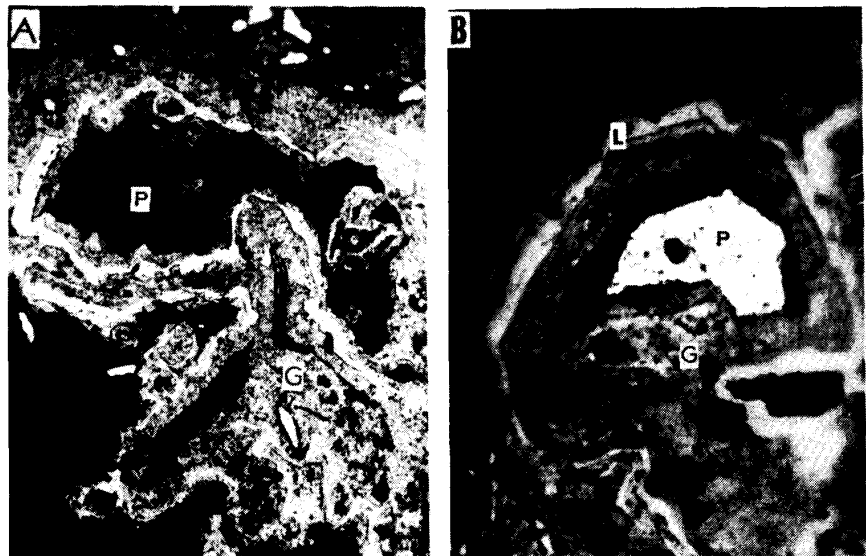
## b) X線粉末廻折線

山佐村の針鐵礦には前述の如く肉眼的に黒褐色緻密のもの(反射鏡下に灰白色)を包圍して黃褐色粉狀體(反射鏡下に灰黑色)が發達し、後者が前者より變化したことを示している。兩者のX線

粉末廻折線を第7表に示す。兩者を比較すると緻密な針鐵礦は明瞭な廻折線をあらわすが、粉狀のものの廻折線はぼやけて線の數も少ない。しかし後者の廻折線の位置は何れも前者に一致し、



第3圖 鷗瀧産針鐵礦の示差熱分析曲線



寫眞2 山佐村産黃鐵礦後の針鐵礦の顯微鏡寫眞

A: 透過光,  $\times 330$ , B: 反射光,  $\times 250$ ,  
G: 針鐵礦, L: 鱗鐵礦, P: 黃鐵礦

第7表 山佐村産黃鐵礦後の針鐵礦のX線粉末廻折線

1		2		3	
hkl	d	d	I	d	I
110	4.20	4.22	vs	4.22 3.90 3.34	vs(b) m(b) vw
130	2.70	2.71	s	2.70	m
111	2.46	2.46	s	2.46 2.25	s vw(b)
140	2.20	2.19	w		
240	1.70	1.74	m	1.73	s
151	1.59	1.58	w	1.57	w
		1.52	w	1.51	w
		1.46	w	1.46	vw
122	1.38	1.37	vw		
132	1.32	1.33	vw		
242	1.13	1.15	vw		
302	1.11	1.13	vw		
		1.04	w		

1: 計算値, 2: 黒褐色緻密針鐵礦,  
3: 黃褐色粉狀針鐵礦

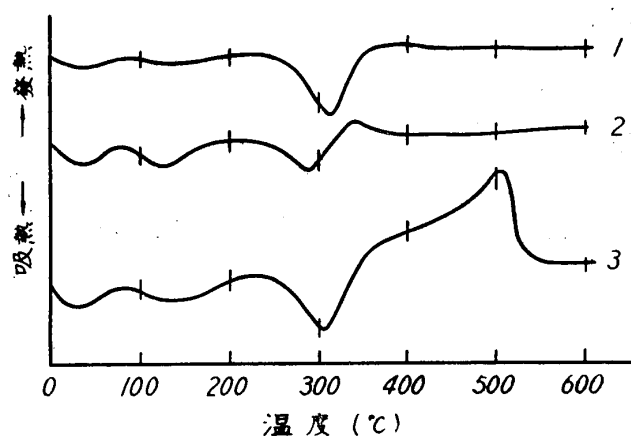
28) 南部松夫: 選研彙, 10 (1954), 5.



且つ比較強度もよく對應するので共に同一鑛物種であることは明かであるが、粉狀體の方が低結晶度を示している。

### c) 示差熱分析

示差熱分析曲線は第4圖の如くである。同圖1は緻密部、2は粉狀體である。2は1に較べる



第4圖 山佐村産針鐵鑛の示差熱分析曲線

1: 黒褐色緻密, 2: 黄褐色粉狀, 3: 不純物を伴う針鐵鑛

と 200°C 以下のピークの谷は深く、且つ結晶水放出による吸熱反應溫度は低い。また1では吸熱ピークに引續く發熱ピークが存在しないのに、2ではやゝ顯著に見られる。このピークは結晶度の低い褐鐵鑛では常に見られるのであつて、非結晶質酸化鐵から結晶質なものに變化する爲の發熱反應によると思われる。同圖3は黄鐵鑛等の不純物を含む場合である。鶯瀧産の針鐵鑛の示差熱曲線と比較すると吸熱ピーク溫度は緻密なものにあつても約 70°C 低く、鶯瀧産のものが山佐村の針鐵鑛より遙かに結晶度が高い。

### iii) その他の産地の針鐵鑛

既述の2産地と略同様の成因による褐鐵鑛は福島縣石川郡野木澤村中野、京都府中郡河邊村白石山、京都府左京區銀閣寺からも産する。産狀、原鑛物、色、大きさ、品相、X線検査結果を第

第8表 黄鐵鑛後の針鐵鑛を主とする褐鐵鑛の2, 3の性質

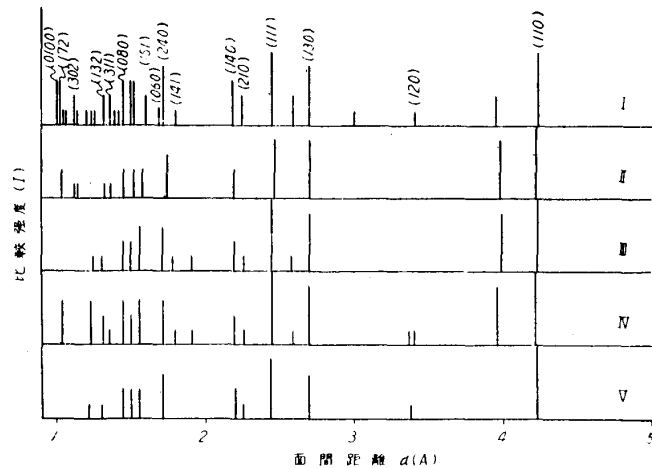
試料 番號	産地	産狀	原鑛物	色	大きさ (cm)	品相	肉眼的 不純物	X線検査	顯微鏡検査
475	福島縣野木澤村中野	ベグマタイト	黄鐵鑛	暗褐色	1~1.5	a	なし	針鐵鑛	針鐵鑛の外に微量の鱗鐵鑛あり
576	京都府中郡河邊村	ベグマタイト	黄鐵鑛	暗褐色	2	塊狀	なし	針鐵鑛	殆んど針鐵鑛のみ
491	京都府左京區銀閣寺	ベグマタイト	黄鐵鑛	暗褐色	0.2~0.5	a	なし	針鐵鑛	針鐵鑛の外に少量の鱗鐵鑛を含む

第9表 黄鐵鑛後の針鐵鑛のX線粉末廻折線

1		2		3		4	
hkl	d	d	I	d	I	d	I
110	4.20	4.22 3.88	vs s	4.21 3.89 3.40	vs s vw	4.22 3.86 3.18	vs s vw
120	3.40			2.97 2.70 2.59	vw s vw	2.70	m
130	2.70	2.70 2.58	s vw	2.45 2.26 2.19	vs vw w	2.44 2.25 2.20	s vw w
111	2.46	2.45	vs	1.92 1.80 1.72	vw vw s	1.72	m
210	2.25	2.26	vw	1.56 1.51 1.45	m m m	1.56 1.51 1.45	w w w
140	2.20	2.19	w	1.36 1.32 1.13	vw w m	1.31 1.12	vw vw
141	1.78	1.79	vw	1.04	m		
240	1.70	1.71	m				
		1.56	w				
		1.50	w				
080	1.47	1.45	w				
132	1.32	1.31	vw				
242	1.13	1.15	vw				

1: 針鐵鑛の計算値, 2: 野木澤村, 3: 河邊村, 4: 銀閣寺

8 表に總括する。X 線粉末寫眞のデータを第 9 表に掲げる。鷺瀧、山佐村のものを加えた廻折線の模式圖を第 5 圖に示す。各試料はそれぞれ結晶度を異にしている。黑色緻密な針鐵礦には少量ながら鱗鐵礦を伴い、かつ黄褐色粉狀をなす針鐵礦によつて割目を滿されている。熱分析は試料不足のため實施しないが、鏡下に見える程度の鱗鐵礦の存在量では後述するが如く、相當量の鱗鐵礦が混入した場合に見られる 2 重型の吸熱ピークを示さないものと考えられるのでこゝに一括した。

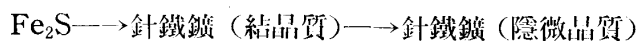


第 5 圖 針鐵礦の X 線粉末廻折線模式圖

I : 鷺瀧, II : 山佐村, III : 野木澤村,

IV : 河邊村, V : 銀閣寺

黄鐵礦後の針鐵礦を主とする褐鐵礦の變質過程は下記の如く總括される。針鐵礦の  $\text{H}_2\text{O} (+) / \text{Fe}_2\text{O}_3$  (分子比) は 1 より相當大きく、嚴密には加水針鐵礦 (hydrogoethite) と呼ぶべきものである。



→ 鱗 鐵 礦

(ただし、實線は支配的な、點線は從屬的な動きを示す。以下同様。)

## 2. 黄鐵礦後の鱗鐵礦

新たに 6 ケ所より鱗鐵礦を主とする褐鐵礦を見出した。本章にては産狀の明瞭な釜石、大揚兩礦山のものについてやゝ詳しく記述し、他の 4 ケ所のものは一括して概記するに止める。この種の鱗鐵礦は X 線並びに示差熱分析では針鐵礦の存在を示さないが、顯微鏡的には少量の針鐵礦を常に伴っている。

### i) 岩手縣釜石礦山産鱗鐵礦

#### a) 産 狀

新山礦床は岩手縣上閉伊郡甲子村に位置する釜石礦山の代表的な接觸交代銅鐵礦床である。本礦床は古生代石灰岩と珧岩との接觸部に沿つて略南北に延びる塊狀礦床をなし、柘榴石、ヘデン輝石、角閃石、綠簾石を主とするスカルンに伴つて、磁鐵礦を主とする鐵礦と黄銅礦を主とする銅礦とを産する。

新山礦床の 550m 坑、北 240 立入附近は柘榴石を主とするスカルンが方解石、石英、綠簾石、白色雲母の集合體により貫かれ或は不規則に交代されている。この集合體中には  $20 \times 10 \text{ cm}^2$  程度の小品洞が稀に發達し、その内壁に前記諸礦物の自形結晶と共に黄鐵礦の假品をなした鱗鐵礦を産する。黄鐵礦はスカルン及び礦石の品出後の熱水溶液より晶出したものである。

#### b) 結 晶 形 態

鱗鐵礦は他礦物と密に集合して品洞壁面に着生するため、結晶面を顯わすものは少なく、結晶面が見られる場合でも個體の一部分に過ぎない。(寫眞 3) 結晶の最大なるものは  $8 \times 4 \times 20 \text{ cm}$  程度に達し、小さなものは徑  $1 \text{ mm}$  に過ぎないが、多くの場合徑  $2 \text{ cm}$  内外である。色は肉眼的に黒褐色であるが、新鮮な破面は強い紅橙色を示す。表面は黄色の土狀物質で汚され、割目が多數發達する。接觸測角器で次の 3 面を認めた。

$a(100)$ ,  $o(111)$ ,  $e(210)$

品相は 3 種類ある。第 1 は第 6 圖—1 に示した如く  $o$  を主とし、 $a, e$  の 2 小面を伴ない、第 2 のものは同圖—2 の様に  $a, e$  の聚形で  $[111]$  の方向に延びた柱狀をなし、第 3 のものは同圖—

3の如く  $a$ ,  $e$  よりなるが  $a$  にやゝ扁平なる六角板状をなしている。

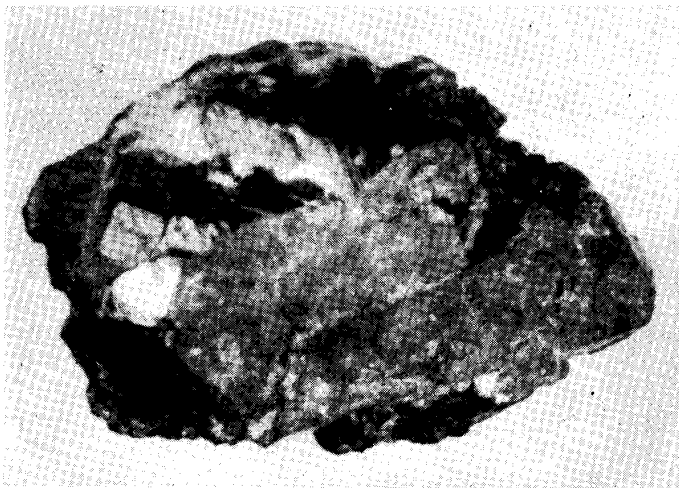
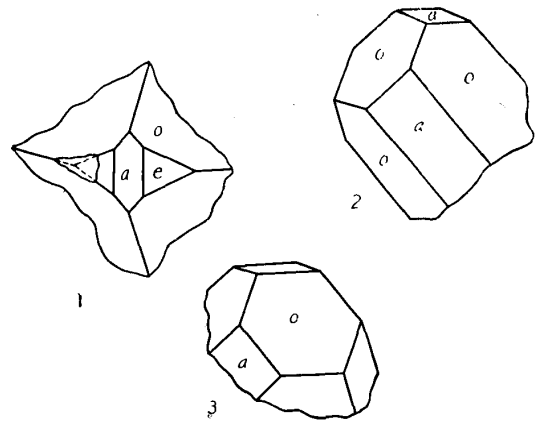


写真3 釜石鑛山産黄鐵鑛後の鱗鐵鑛假品,  $\times 7/11$



第6圖 釜石鑛山産黄鐵鑛後の鱗鐵鑛假品

### c) 顯微鏡下の性質

鱗鐵鑛は透過顯微鏡下では赤褐色より黒褐色に亘る濃淡の差を示す帶狀組織をなし、異なる帶

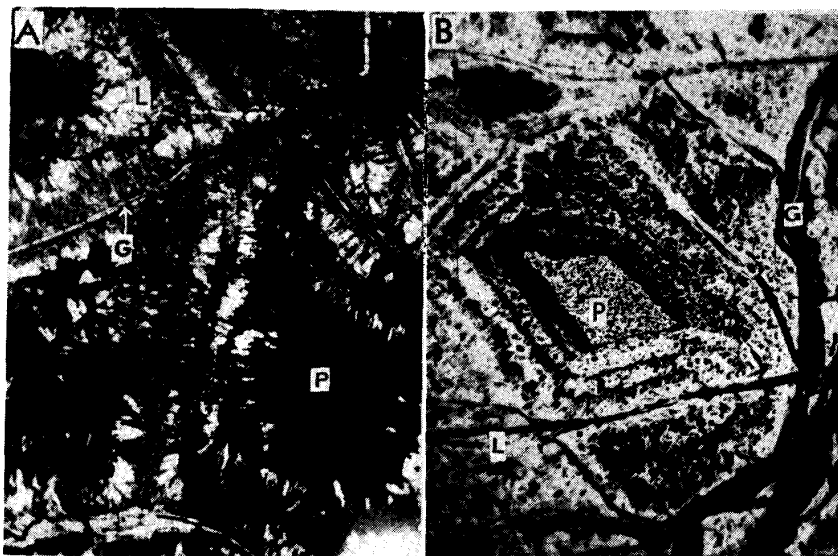


写真4 釜石鑛山産黄鐵鑛後の鱗鐵鑛の顯微鏡写真

A: 透過光,  $\times 330$ , B: 反射光,  $\times 250$ ,

G: 針鐵鑛, L: 鱗鐵鑛, P: 黄鐵鑛

第10表 釜石鑛山産黄鐵鑛後の鱗鐵鑛の化學成分

	1	2	3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83.43%	82.67%	89.86%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.92	0.24	
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1.24	
FeO	0.28		
MgO		0.12	
CaO	1.20		
SiO <sub>2</sub>	2.20	0.92	
FeS <sub>2</sub>	0.28		
FeCO <sub>3</sub>		2.91	
H <sub>2</sub> O(+)	11.79	11.68	10.14
H <sub>2</sub> O(-)	0.16		
計	100.26	99.78	100.00

1: 釜石鑛山, 2: Eastman Pa., 3: 理論値

のものは各々結晶度が違い、同一帯に属するものはそれぞれ結晶方位を異にする鱗片状乃至葉片状結晶の集合よりなる場合が多い。(写真4-A) 本鑛中には0.01~0.001mm内外の微細な方解石、石英、綠簾石の包裹物を有し、同心圓的帶狀組織をなすものの中心部には屢々黄鐵鑛が残存している。(写真4-B) かゝる組織は黄鐵鑛が外側より徐々に鱗鐵鑛によつて交代されて行く過程を示すものであり、前述  $a$ ,  $o$ ,  $e$  からなる結晶形態は等軸晶系に属する黄鐵鑛の假品として理解することが出来る。

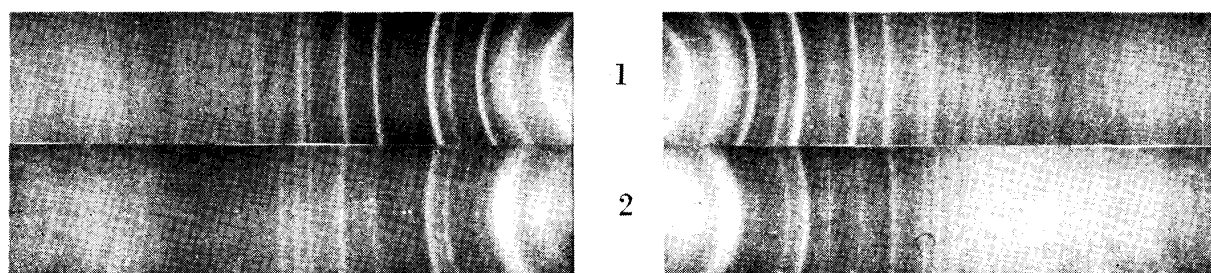
### d) 化學成分

鱗鐵鑛の純粹な部分を選別して化學分析を行つた結果を第10表に示す。僅少宛入っている不純物は鏡下で認められた黄鐵鑛、石英、方解石、綠簾石等の微細な包裹物に由

由來する。比較の爲に Eastman Pa.<sup>3)</sup> 産の鱗鐵礦の分析値と理論値とを掲げる。

e) X線粉末廻折線

鱗鐵礦のX線粉末寫眞及び面間距離の測定値を寫眞5-1及び第11表に示す。



寫眞5 釜石鑛山産黄鐵鑛後の褐鐵鑛のX線粉末寫眞

1: 鱗鐵鑛, 2: 鱗鐵鑛の割目の針鐵鑛

第11表 釜石鑛山産鱗鐵鑛のX線粉末廻折線

1		2		3	
hkl	d	d	I	d	I
		6.52	s	6.57	w
		4.30	w(b)	4.28	w
		3.35	s	3.38	w
		2.72	m	2.72	vw
031	2.47	2.49	vs	2.48	m
060	2.09	2.09	vw	2.08	bv
051	1.94	1.95	vw	1.94	w
151	1.73	1.74	s	1.73	w
081	1.56	1.57	m	1.57	bv
231	1.52	1.53	m	1.52	w
171	1.43	1.44	vw	1.43	bv
122	1.39	1.40	vw	1.39	bv
251	1.37	1.37	w	1.37	bv
091	1.27	1.27	vw	1.27	bv
		1.21	w	1.20	bv
301	1.19	1.19	w	1.18	bv
082	1.10	1.10	vw	1.09	bv
		1.08	vw	1.07	bv

1: 鱗鐵鑛の計算値, 2: 釜石鑛山,

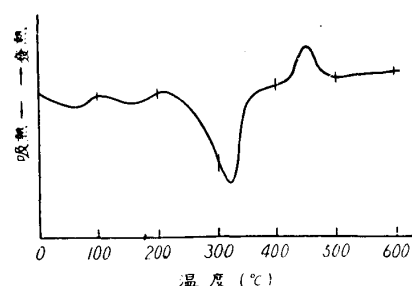
3: H. M. Marel による測定値

第12表 釜石鑛山産針鐵鑛のX線粉末廻折線

hkl	d (計算値)	d (測定値)	I
110	4.20	4.22	vs
		3.87	vs
		3.31	vw
130	2.71	2.67	m
111	2.46	2.45	vs
210	2.26	2.25	vw
140	2.20	2.18	vw
230	1.90	1.92	w
141	1.78	1.79	vw
240	1.70	1.71	s
160	1.57	1.56	m
		1.50	m
080	1.47	1.44	m
311	1.36	1.36	vw
132	1.32	1.31	vw
302	1.11	1.12	vw

f) 示差熱分析

示差熱分析曲線(第7圖)の200℃までの僅かな吸熱反應は附加水の放出による。これに續く320℃の顯著な吸熱ピークは結晶水の離脱に基き450℃前後の發熱ピークは $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ より $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に轉移することに歸因する。



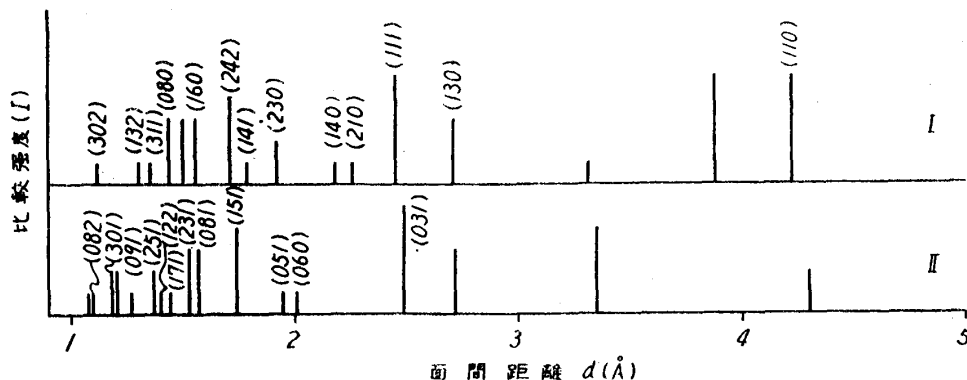
第7圖 釜石鑛山産鱗鐵鑛の示差熱分析曲線

g) 鱗鐵鑛の針鐵鑛化

鱗鐵鑛の割目を充填して、褐黄色粉狀の物質が存在する。このX線粉末寫眞及び面間距離は寫眞5-2及び第12表に示した如くで針鐵鑛である。すなわち始め黄鐵鑛より鱗鐵鑛に變化し、次に鱗鐵鑛の割目より針鐵鑛に變化したことを示している。兩者の廻折線の模式對比圖を第8圖として示す。

本鑛の産出場所は地表より-175mの深所にあるが、この地點まで裂隙を通つて雨水が下降し得ることは本鑛採取當時品洞に水を貯えていたことから明かであり、黄鐵鑛の褐鐵鑛化はかかる下降水によるものと考えられる。鱗鐵鑛の針鐵鑛化は主として環境變化と老化とに歸因するものである。

本鑛採取當時品洞に水を貯えていたことから明かであり、黄鐵鑛の褐鐵鑛化はかかる下降水によるものと考えられる。鱗鐵鑛の針鐵鑛化は主として環境變化と老化とに歸因するものである。



第 8 圖 釜石鑛山産針鐵鑛(I)と鱗鐵鑛(II)とのX線粉末廻折線の模式圖

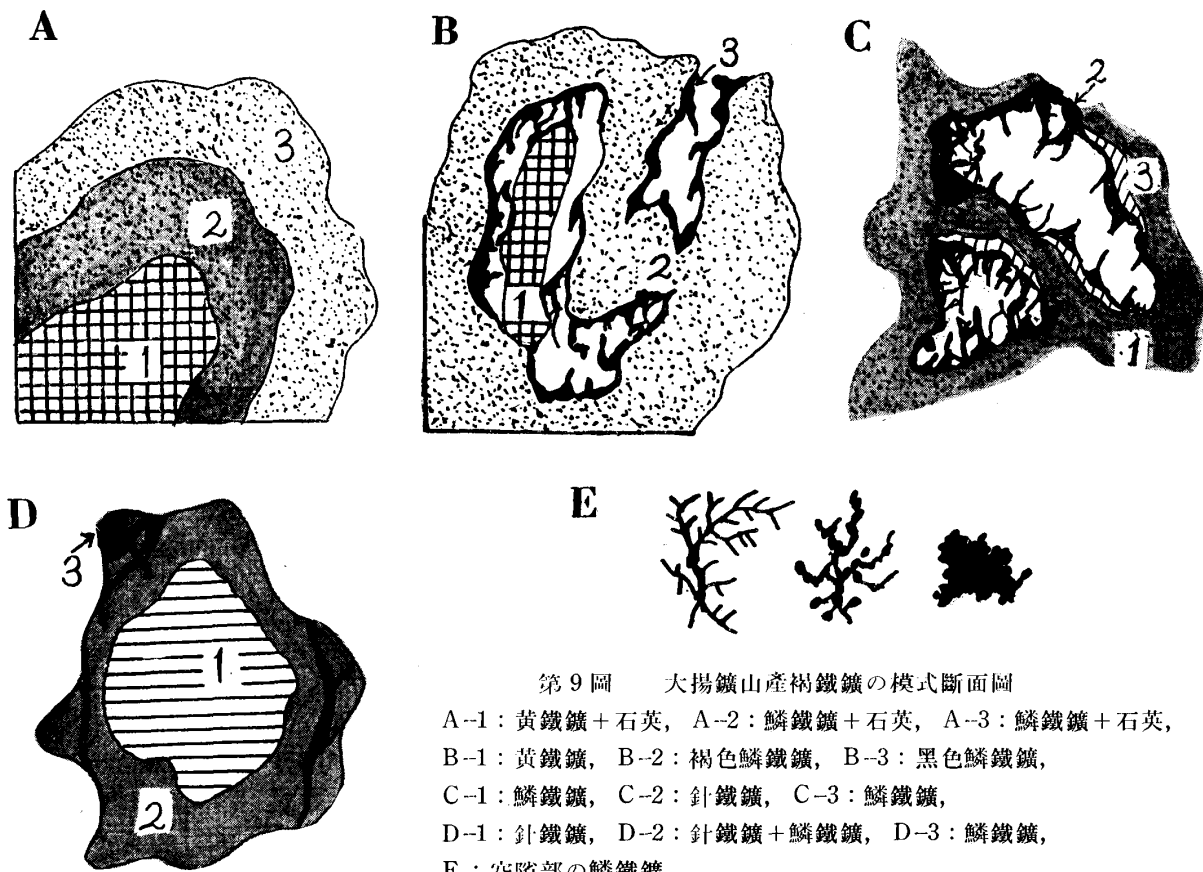
ii) 青森縣大揚鑛山産鱗鐵鑛

a) 大揚鑛山概況<sup>29)</sup>

大揚鑛山は下北郡川内町北方に聳える築紫森(海拔 294.2m)の周邊に胚胎する黒鑛式黄鐵鑛鑛床である。附近は第3紀中新統に屬する綠色凝灰岩、砂岩互層とこれを貫き又は被覆する石英粗面岩及び安山岩よりなる。鑛床は主に綠色凝灰岩と石英粗面岩との接觸部附近に胚胎し、築紫森・北・南・中間・石倉・大揚澤・眞美榮の鑛床よりなり、黄鐵鑛を主とし、少量の黄銅鑛・閃亜鉛鑛・重晶石・硫砒銅鑛を含んで塊狀、圓碇狀、鑛染狀をなしている。

b) 産 狀

築紫森と石倉山の間を南流する長坂澤の上流左岸の石英粗面岩の珪化帶、粘土化帶中には黄鐵鑛の鑛染する部分があり、これに少量の硫砒銅鑛、ルソン銅鑛を隨伴する。かゝる部分をかつて探鑛したが發展せずに終つた。この僅か上流右岸の粘土帶に探鑛坑道が堀進され、こゝでは數



第 9 圖 大揚鑛山産樹鐵鑛の模式断面圖

- A-1: 黄鐵鑛+石英, A-2: 鱗鐵鑛+石英, A-3: 鱗鐵鑛+石英,  
 B-1: 黄鐵鑛, B-2: 褐色鱗鐵鑛, B-3: 黑色鱗鐵鑛,  
 C-1: 鱗鐵鑛, C-2: 針鐵鑛, C-3: 鱗鐵鑛,  
 D-1: 針鐵鑛, D-2: 針鐵鑛+鱗鐵鑛, D-3: 鱗鐵鑛,  
 E: 空隙部の鱗鐵鑛

29) 高橋維一郎: 岩手大工集報, 3 (1951), 44.

cm より數 10cm に亘る黄鐵礦の團塊が散點し、重晶石、硫砒銅礦を種々の程度に伴っている。團塊の一部は褐鐵礦に變化している。これを切断すると中心部に黄鐵礦の圓核を有し、外殻部のみが褐鐵礦である場合が多い。

### c) 鱗鐵礦と針鐵礦との關係

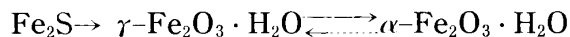
褐鐵礦には種々の變質過程が認められ甚だ複雑であるが、第9圖に模式的に示した様に大凡4種類に大別することが出来る。

第9圖—A：中心部の黄鐵礦の核（A-1）を取巻いて黑色緻密で堅硬な部分があり（A-2），最外部には黄褐色で前者よりやゝ軟弱な外殻が見られる。（A-3）X線検査の結果 A-1 は黄鐵礦と石英，A-2, A-3 は共に鱗鐵礦と石英との混合よりなる。鏡下では中心部の黄鐵礦は小結晶の集合よりなり、粒間を填めて石英の微粒が存在し、A-2, A-3 においては黄鐵礦が鱗鐵礦に變化しただけで、石英を元の組織の儘で止めている。（寫眞6）鱗鐵礦が中央部と外殻とで色彩及び硬さを異にしているのは外殻部がやゝ多量に自由水を含み、かつ結晶度が低いためである。

第9圖—B：中心部に黄鐵礦を残留させることはAと同様であるが、外殻（B-2）との間に間隙があり、この部分には通常水を貯えている。空隙部の壁面及び割目を満して第9圖Eの如き針狀、樹枝狀、鱗狀をなした黑色礦物が見られるが、共に鱗鐵礦である。B-3はB-2の後期品出物である。

第9圖—C：外殻は赤褐色で緻密堅硬（C-1），中心部に空隙部を有し、壁面に不規則な黑色礦物が附着し（C-2），兩者の間は黄褐色でやゝ粗鬆な中間帯がある。（C-3）C-1, C-3 は共に鱗鐵礦であるが、壁面の黑色をなすものは針鐵礦であつて、外側より赤褐色緻密鱗鐵礦→黄褐色鱗鐵礦→針鐵礦の順に變化している。

第9圖—D：中心部に黑色針鐵礦があり、外殻部が赤色粉狀體化し（D-2），この一部が更に黄色粉狀體（D-3）で交代されている。X線検査では D-2 が鱗鐵礦と針鐵礦の混合物，D-3 は鱗鐵礦であつて、針鐵礦の鱗鐵礦化過程を示している。天然においては鱗鐵礦が針鐵礦に變化するのが普通であるが稀には逆の過程をとる。大揚鑛山の黄鐵礦後の酸化は下記の如く總括出来、上記4つの場合は本表中のある断面を示しているといえ得る。



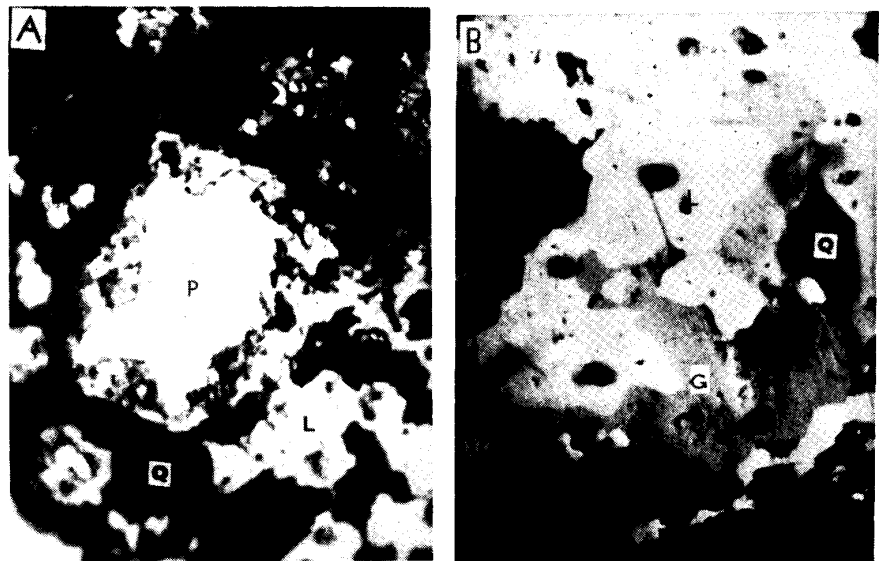
### d) X線粉末廻折線

第9圖に示した數ヶ所の部分のX線粉末寫眞を寫眞7に掲げ、この一部のものの面間距離を測定して第13～15表とする。

### e) 示差熱分析

鱗鐵礦（第9圖，C-1）と針鐵礦（第9圖，C-2）の示差熱分析曲線を第10圖とする。後者は320°Cに顯著な吸熱ピークを示す標式的な針鐵礦曲線を畫くが、鱗鐵礦は  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の轉移による發熱ピークを辛うじて認められる程度である。

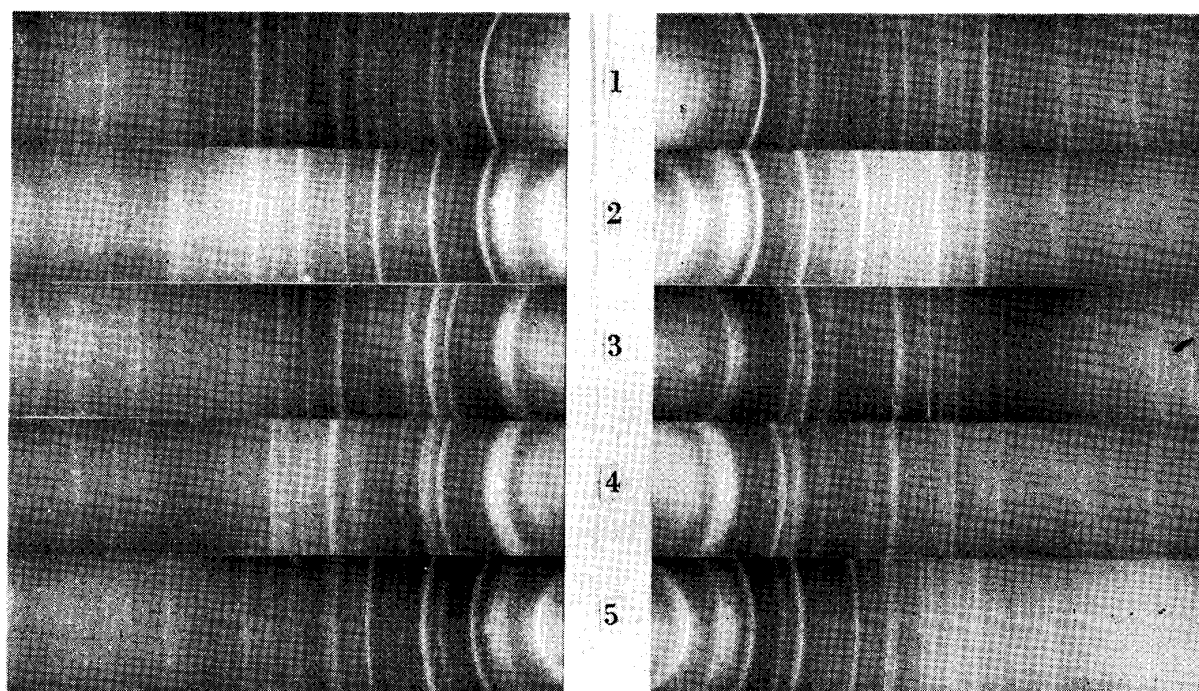
### f) 化學成分



寫眞6 大揚鑛山産黄鐵礦後の褐鐵礦の反射顯微鏡寫眞，×250

G：針鐵礦，L：鱗鐵礦，P：黄鐵礦，Q：石英

示差熱分析に用いた黑色粗鬆な針鐵鑛（第9圖，D-1）と褐色緻密な鱗鐵鑛（第9圖，A-2）との分析結果を第16表に示す。SiO<sub>2</sub> の大部分と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の一部は褐鐵鑛質碧玉として，残余の SiO<sub>2</sub>，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は粘土鑛物を構成している。不純物を除き H<sub>2</sub>O(+) と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分子比は針鐵鑛は1.03，



寫眞7 大揚鑛山産黄鐵鑛後の褐鐵鑛のX線粉末寫眞

- 1：鱗鐵鑛+石英（第9圖，A-2），2：鱗鐵鑛（同圖，C-1）  
 3：針鐵鑛（同圖，D-1），4：針鐵鑛+鱗鐵鑛（同圖，D-2）  
 5：鱗鐵鑛（同圖，D-3）

第13表 大揚鑛山産鱗鐵鑛のX線粉末廻折線

1		2		3	
hkl	d	d	I	d	I
		7.58	m		
		6.63	vs	6.45	m
		4.30	vw	4.28	w(b)
		3.33	vs	3.33	vs
		2.72	m	2.72	vw
031	2.47	2.48	vs	2.48	s
111	2.36			2.36	vw
				2.14	vw
060	2.09	2.09	vw	2.08	vw
051	1.94	1.94	s	1.94	s
220	1.85	1.84	w		
151	1.73	1.74	m	1.74	m
		1.69	w		
080	1.56	1.56	m	1.57	vw
002	1.53	1.52	w	1.52	w(b)
180	1.45	1.45	w		
171	1.43	1.43	w	1.43	vw(b)
251	1.37	1.37	m	1.37	m(b)
142	1.30	1.31	vw		
090	1.27	1.26	vw		
		1.21	vw		
301	1.19	1.19	vw		

- 1：鱗鐵鑛の計算値，2：鱗鐵鑛（第9圖，D-3），  
 3：鱗鐵鑛（第9圖，C-1）

第14表 大揚鑛山産黄鐵鑛後の針鐵鑛のX線粉末廻折線

1		2	
hkl	d	d	I
110	4.20	4.24	s
		3.92	m
121	3.40	3.38	w
		2.98	vw
131	2.71	2.69	s
		2.43	vs
210	2.26	2.25	w
140	2.20	2.18	w
230	1.90	1.91	vw
141	1.78	1.80	vw
240	1.70	1.71	vs
151	1.59	1.60	w
160	1.57	1.56	m
		1.51	w
		1.45	m
112	1.43	1.42	vw
122	1.38	1.39	vw
132	1.32	1.32	vw
212	1.26	1.27	vw
081	1.15	1.15	vw
242	1.13	1.13	vw
		1.05	vw
		1.03	m(b)
0100	1.00	1.01	m(b)

- 1：針鐵鑛の計算値，  
 2：針鐵鑛（第9圖，D-1）

第15表 大揚鑛山産黄鐵鑛後の針鐵鑛と鱗鐵鑛の混合する褐鐵鑛のX線粉末廻折線

1			2		3
d	I	hkl	d	hkl	d
4.32	vs				
3.90	vs(b)				
3.37	vw	121	3.40		
3.02	vw				
2.71	vs	130	2.71		
2.57	m				
2.49	m			031	2.47
2.24	m	210	2.26		
1.86	m			220	1.85
1.71	s	240	1.70		
1.62	w			211	1.62
1.58	w			080	1.56
1.50	w			022	1.49
1.46	m	080	1.47	180	1.45
1.32	w	132	1.32		
1.26	vw	212	1.26	091	1.27
1.17	vw			301	1.19
1.14	vw	242	1.13		
1.11	vw	302	1.11	082	1.09
1.06	w	252	1.06	182	1.05

1: 針鐵鑛と鱗鐵鑛の混合する褐鐵鑛 (第9圖, D-2),

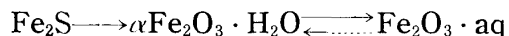
2: 針鐵鑛の計算値, 3: 鱗鐵鑛の計算値

第16表 大揚鑛山産黄鐵鑛後の鱗鐵鑛と針鐵鑛の化學成分

	鱗 鐵 鑛			針 鐵 鑛		
	1	2	3	1	2	3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50.86	.319	1.00	79.70	.499	1.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.39	.014		4.16	.041	
SiO <sub>2</sub>	39.00	.649		1.45	.024	
H <sub>2</sub> O(+)	6.58	.365	1.15	9.29	.516	1.03
H <sub>2</sub> O(-)	2.23	.124		4.34	.241	
計	100.06			98.94		

1: 重量百分率, 2, 3: 分子比

赤鐵鑛の性質は東嶽・大鰐兩鑛山のよりよい試料について後章にて述べる。加水赤鐵鑛は更に針鐵鑛に變化し、



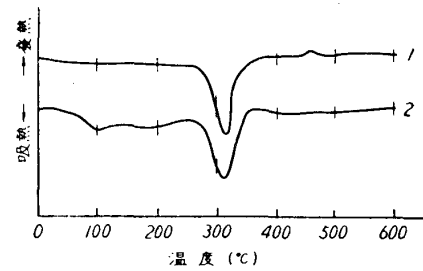
なる變質過程が認められる。

南鑛床の坑内には黄鐵鑛を覆つて鐘乳石様の褐鐵鑛がある。非晶質で多量の附加水を有し、示差熱分析の結果では附加水による吸熱ピークのみで結晶水の存在による吸熱ピークを示さない。非晶質含水酸化鐵鑛の記載は便宜上後章に譲る。

以上要するに大揚鑛山の褐鐵鑛は鱗鐵鑛・針鐵鑛・加水赤鐵鑛・非晶質含水酸化鐵鑛の4者より構成せられ、場所により鑛物種と量比とを異にしているのは黄鐵鑛の酸化環境がそれぞれの位置によつて差異があることに基くものである。

### iii) その他の産地の鱗鐵鑛

鱗鐵鑛を主とする褐鐵鑛は上記2産地の外に岐阜縣中津川市苗木町後山、埼玉縣秩父鑛山、福島縣石川郡石川町北須川、愛知縣中宇利鑛山等に産する。2, 3の性質を第17表に總括する。大部分のものは黄鐵鑛後の假晶をなしている。(第11圖) X線廻折線のデータを第18表に示したが何れも鱗鐵鑛のみの廻折線を示す。苗木町、秩父鑛山の示差熱分析曲線(第12圖)は類似し、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の脱水による吸熱ピーク温度は前者は320°C、後者は315°C、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ より $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$



第10圖 大揚鑛山産鱗鐵鑛(1)と針鐵鑛(2)の示差熱分析曲線

鱗鐵鑛は1.15であるが、粘土鑛物中の水を考慮に入れると分子比は更に1に接近する。

### g) 加水赤鐵鑛と非晶質含水酸化鐵鑛

大揚鑛山で鱗鐵鑛を主とする褐鐵鑛は前記石倉新鑛床のみで他の築紫森、南鑛床等の褐鐵鑛は總て針鐵鑛に屬する。これらの針鐵鑛の表面の一部は屢々赤色で粉狀、場合によつては脂肪光澤を有する緻密な鑛物に變化しているが、この鑛物は通常2~5%の附加水を含み、X線廻折線は赤鐵鑛と同じであるが、熱分析では100°Cよりや、高い温度で顯著な吸熱反應をなし、加水赤鐵鑛(hydrohematite)と稱すべきもので、他産地の褐鐵鑛においても屢々主な構成鑛物となることが判明した。加水



への轉移による發熱ピーク温度は兩者共に  $450^{\circ}\text{C}$  である。また程度の差はあるが鱗鐵鑛の割

第17表 黄鐵鑛後の鱗鐵鑛の2, 3の性質

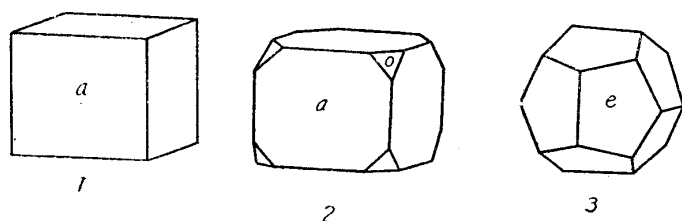
試料 番號	産地	産状	原鑛物	色	大きさ (cm)	肉眼的 不純物	晶相	X線 検査	示差 熱分析
486	岐阜縣中津川市 苗木町後山	花崗岩中の 晶洞	黄鐵鑛	黒色	0.5	粘土	a, o	鱗鐵鑛	鱗鐵鑛
487	埼玉縣秩父鑛山	—	黄鐵鑛	暗褐色	0.4	なし	塊状	鱗鐵鑛	鱗鐵鑛
490	福島縣石川町北 須川	川床砂鑛	黄鐵鑛	暗褐色	0.3	なし	a, e	鱗鐵鑛	—
492	愛知縣中宇利鑛 山	滑石片岩中 に散點	黄鐵鑛	暗褐色	0.2~0.5	なし	a	鱗鐵鑛	—

第18表 黄鐵鑛後の鱗鐵鑛のX線粉末廻折線

1		2		3		4		5	
hkl	d	d	I	d	I	d	I	d	I
031	2.47	6.61	s	6.58	vs	6.60	m	6.59	m
		4.30	m	4.29	s(b)	4.29	m	4.30	vs
		3.99	s(b)	3.92	s(b)	3.95	vs	3.94	s
		3.36	s	3.32	s	3.35	m	3.35	m
		2.72	m	2.72	m	2.72	m	2.71	s
		2.48	vs	2.48	vs	2.47	s	2.47	vs
				2.22	vw			2.22	vw
								2.20	w
051	1.94	1.94	m	1.94	m	1.95	m	1.94	w
220	1.85	1.84	vw	1.85	vw				
151	1.73	1.73	w	1.73	m	1.73	s(b)	1.73	s
		1.69	w	1.70	m				
211	1.62							1.61	vw
080	1.56	1.56	vw	1.56	vw	1.57	vw	1.57	w
231	1.52	1.53	w	1.53	w	1.52	w	1.51	w
180	1.45	1.45	vw	1.46	vw			1.45	w
				1.44	vw				
251	1.37	1.37	w	1.37	vw	1.37	vw	1.37	vw
142	1.30	1.31	vw					1.32	w
062	1.23			1.22	vw				
301	1.19			1.19	vw				
				1.01	vw				

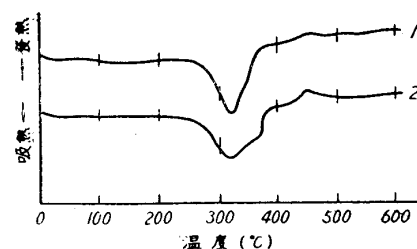
1: 鱗鐵鑛の計算値, 2: 岐阜縣苗木町, 3: 埼玉縣秩父鑛山,

4: 福島縣石川町北須川, 5: 愛知縣中宇利鑛山



第11圖 黄鐵鑛後の鱗鐵鑛假晶

1: 中宇利鑛山, 2: 苗木町, 3: 北須川

第12圖 黄鐵鑛後の鱗鐵鑛の示差熱  
分析曲線

1: 岐阜縣苗木町,  
2: 埼玉縣秩父鑛山

目にそうて何れの場合も針鐵鑛化している。鱗鐵鑛にあつても針鐵鑛の場合と同様、 $\text{FeO}(\text{OH})$ の化學組成を有せず、加水されて附加水を伴ない嚴密には加水鱗鐵鑛 (hydrolepidocrocite,  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) と呼ぶべきものである。

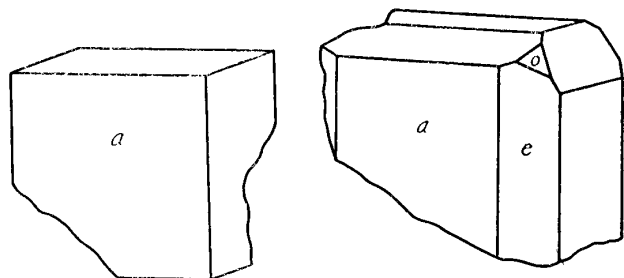
### 3. 黄鐵鑛後の針鐵鑛と鱗鐵鑛の混合よりなる褐鐵鑛

こゝに述べる褐鐵鑛はX線粉末寫眞では針鐵鑛單獨の廻折線を示すが、示差熱分析にては結晶水の離脱に伴う吸着ピークは二重型をとり、針鐵鑛の外に鱗鐵鑛の共存を示す場合である。兩者

の共存は顯微鏡によつても容易に確められる。

i) 山梨縣北巨摩郡金峰山産針鐵鑛と鱗鐵鑛の混在する褐鐵鑛

花崗岩の晶洞に存在する。徑 1~3cm 大で  $a(100)$  の單形と  $a, e(210)$  を主とし  $o(111)$  の小面を伴う 2 種類がある。(第13圖) 化學分析結果を第19表に, X 線粉末廻折線を第20表-2 に示した。示差熱分析曲線(第14圖-1)の280°C の僅かな, 320°C の顯著な吸熱ピークは針鐵鑛と鱗鐵鑛との混在を示し, 360°C, 405°C の發熱ピークは鱗鐵鑛の存在と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の結晶化とによ

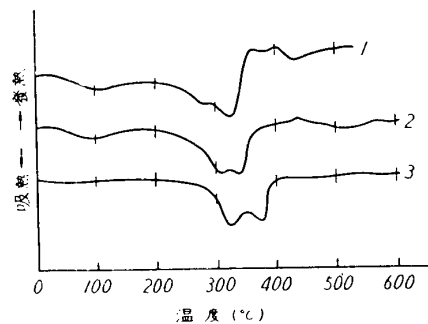


第13圖 金峰山産黃鐵鑛後の褐鐵鑛假品

第19表 金峰山産の多少の鱗鐵鑛を混ざる  
針鐵鑛の化學成分

	1	2	3
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	82.75	.518	1.00
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.73	.007	
$\text{SiO}_2$	3.50	.058	
$\text{H}_2\text{O}(+)$	11.48	.638	1.23
$\text{H}_2\text{O}(-)$	0.81	.045	
計	99.27		

1: 重量百分率, 2, 3: 分子比



第14圖 黃鐵鑛後の針鐵鑛に鱗鐵鑛を  
混ざる褐鐵鑛の示差熱分析曲線

1: 山梨縣金峰山, 2: 奈良縣都介座村, 3: 福島縣野木澤村鹽澤

る。反射顯微鏡下では内側より外側に向つて, 黃鐵鑛→鱗鐵鑛+針鐵鑛→針鐵鑛の順に配列し(寫眞8-A)この順序で褐鐵鑛化が進捗したことを物語っている。X 線粉末廻折線に

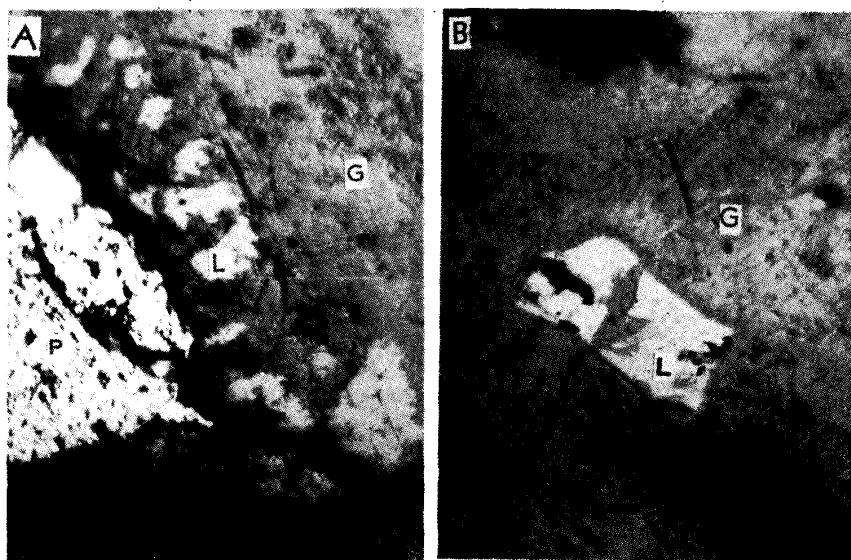
第20表 少量の鱗鐵鑛を混ざる針鐵鑛のX 線粉末廻折線

1		2		3		4	
hkl	d	d	I	d	I	d	I
110	4.20	4.22	s	4.22	vs(b)	4.23	s
				3.89	m(b)	3.95	m(b)
				2.99	vw	3.32	vw
130	2.71	2.70	s	2.70	s	2.70	s
				2.58	vw		
111	2.46	2.44	s	2.45	vs	2.44	vs
210	2.26					2.24	vw
				2.21	vw		
140	2.20	2.19	m(b)	2.20	w	2.18	w
230	1.90			1.92	vw	1.93	w
141	1.78			1.81	vw	1.80	vw
240	1.70	1.71	m	1.72	s	1.72	s
151	1.59					1.60	vw
160	1.57	1.56	w	1.57	m	1.56	m
		1.50	w	1.51	m	1.50	w
102	1.44	1.45	w	1.46	w	1.45	w
						1.39	vw
132	1.32	1.31	w	1.32	w	1.32	w
212	1.26			1.26	vw(b)	1.26	vw
242	1.13					1.14	vw(b)
302	1.12	1.12	vw			1.13	vw
		1.04	vw			1.05	vw(b)
172	1.01					1.02	s(b)
0100	1.00					1.01	m(b)

1: 針鐵鑛の計算値, 2: 山梨縣金峰山,  
3: 奈良縣都介座村, 4: 福島縣野木澤村鹽澤

鱗鐵鑛の存在を示さないのは鱗鐵鑛が少量に過ぎるからである。

ii) その他の産地の針鐵鑛と鱗鐵鑛の混合よりなる褐鐵鑛



寫眞 8 黄鐵鑛後の褐鐵鑛の反射顯微鏡寫眞,  $\times 250$

A: 山梨縣金峰山, B: 福島縣鹽澤

G: 針鐵鑛, L: 鱗鐵鑛, P: 黄鐵鑛

金峰山と類似の性質を示すものは奈良縣山邊郡都介座村及び福島縣石川郡野木澤村鹽澤にも産する。前者は一邊が約5mmの $a(111)$ の結晶よりなり、X線検査では(第20表, 3)針鐵鑛のみであるが、示差熱分析(第14圖-2)では $310^{\circ}\text{C}$ ,  $340^{\circ}\text{C}$ の2つの吸熱ピークを示しかつ $450^{\circ}\text{C}$ には僅かな發熱ピークがある。鹽澤産のX線検査では鱗鐵鑛の存在を示さないが、(第20表, 4)熱分析では $320^{\circ}\text{C}$ と $380^{\circ}\text{C}$ の2個の吸熱ピークを示す。

(第14圖-3)しかし鱗鐵鑛の存在による發熱ピークは出現しない。かゝる例はKulp<sup>30)</sup>等によつても報告され、理由として鏡下で明かな様に(寫眞 8-B)鱗鐵鑛が少量である爲と思われる。3産地の褐鐵鑛の性質を第21表に一括する。

第21表 少量の鱗鐵鑛を含む黄鐵鑛後の針鐵鑛の2, 3の性質

試料番 號	産地	産状	原鑛物	色	大きさ (cm)	肉眼的 不純物	品相	X線 検査	示差熱 分析	顯微鏡 検査
467	山梨縣金峰山	花崗岩中の 晶洞	黄鐵鑛	褐色	1~3	なし	a, e, o	針鐵鑛	針鐵鑛+ 鱗鐵鑛	針鐵鑛+ 鱗鐵鑛
485	奈良縣都介座村	—	黄鐵鑛	暗褐色	0.2	なし	塊狀	針鐵鑛	針鐵鑛+ 鱗鐵鑛	針鐵鑛+ 鱗鐵鑛
543	福島縣鹽澤	ベグマタイト	黄鐵鑛	暗褐色	1	なし	o	針鐵鑛	針鐵鑛+ 鱗鐵鑛	針鐵鑛+ 鱗鐵鑛

#### 4. 黄鐵鑛鑛床の露頭部の褐鐵鑛

前項まで取扱つた試料は何れも母岩中に散點する黄鐵鑛より變化した褐鐵鑛であるが、これに對し大きな黄鐵鑛鑛床の露頭部の褐鐵鑛(例えば茨城縣日立鑛山, 青森縣上北鑛山, 秋田縣花岡鑛山, 同尾去澤鑛山等)を種々の方法で調べた結果では何れも針鐵鑛型であつて、鱗鐵鑛型や鱗鐵鑛の相當量を隨伴するが如き褐鐵鑛を見出すことは出来ない。(データは省略)この事實は黄鐵鑛が多量に集中して酸化される場合の化學的條件と母岩に散點する黄鐵鑛の酸化條件とでは著しく異なることを示唆するものである。

#### 5. 黄鐵鑛後の非晶質含水酸化鐵鑛

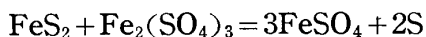
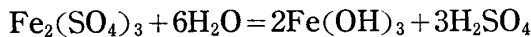
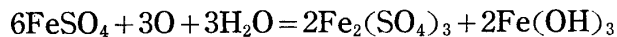
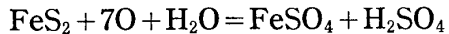
大湯鑛山南坑の坑内壁面に黄鐵鑛を被覆して鐘乳石様の褐鐵鑛が見られることは前述した。この場合 $(\text{H}_2\text{O}^+) + (\text{H}_2\text{O}^-)$ は23.5%に達し、粉末にして長時間X線を照射しても廻折線をあらわさず、従つてこの褐鐵鑛は非晶質であるということが出来る。示差熱分析曲線は第15圖に示すが如く、 $140^{\circ}\text{C}$ と $510^{\circ}\text{C}$ とにそれぞれ吸熱ピークと發熱ピークがあり、これまで知られた褐鐵鑛の示差熱分析曲線とは著るしい相違がある。吸熱ピークは自由水の放出に伴うもので、結晶水の存在を示すピークを缺き、X線廻折線の缺除とよく協和する。また $510^{\circ}\text{C}$ の發熱ピーク

30) Kulp, J.L. and A.F. Trites: Am. Min. 36 (1951), 23.

は非晶質含水酸化鐵礦が脱水して無定形の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  となりこれが赤鐵礦に結晶化するためのものと思われる。この様な發熱ピークは低結晶度褐鐵礦にはほぼ例外なく見られ、かつ結晶度の低いもの程發熱ピーク温度は高くなる。

#### 6. 黄鐵礦の褐鐵礦化に関する考察

天然において黄鐵礦が酸化する場合、水と酸素とによつて次の變化が支配的とされている。<sup>31~32)</sup>



上式で明かな様に褐鐵礦は黄鐵礦より導かれた  $\text{FeSO}_4$

の酸化と  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の老化によつて生ずる。従來の研究によると、 $\text{Fe}^{+++}$  が多量に存在する溶液にアルカリを加える場合及び  $\text{Fe}^{++}$  を含有する溶液に少量のアルカリを加えて酸化する場合は針鐵礦を生じ、 $\text{Fe}^{++}$  を含有する溶液に多量のアルカリを加えて酸化すると鱗鐵礦を生ずることが知られている。<sup>33)</sup>

例えば  $\text{FeSO}_4$  水溶液に  $\text{NaOH}$  を加えると  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  を沈澱する。この場合總ての  $\text{Fe}^{++}$  を沈澱させるに不十分な  $\text{NaOH}$  を加え空氣を吹き込んで酸化すると針鐵礦を生じ、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$  を沈澱させるに必要な量以上の  $\text{NaOH}$  を加えて酸化すると鱗鐵礦を生ずることが實驗的に知られている。換言すれば  $\text{Fe}^{++}$  が多いとき針鐵礦を生じ、 $\text{OH}^-$  の多いとき鱗鐵礦が出来る。これに連關し、はじめの pH が 8~10 の溶液が漸次酸化され、pH 6.5 以下に降つた際鱗鐵礦が生ずることも知られている。<sup>34)</sup>

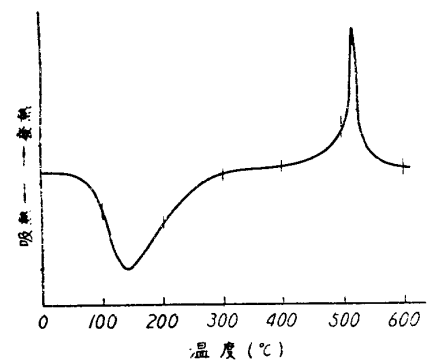
吉岡秀<sup>7)</sup>によると  $\text{NaCl}$  溶液中で純鐵が腐蝕されて  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  を生じ、 $\text{O}_2$  が多量で急激に酸化されると針鐵礦を生じ、 $\text{O}_2$  に乏しく緩慢に酸化されると  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  の一部が  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  となり然る後に鱗鐵礦が出来ることを報告している。尤も針鐵礦が出来ないで總て鱗鐵礦になるという報告もある。<sup>8)</sup> 何れにもせよ、鱗鐵礦の生成には多量のアルカリの存在の下で、pH の比較的高いところ (6.5内外) で緩慢に酸化されることが好都合の様である。

今本邦の針鐵礦、鱗鐵礦の産狀を吟味すると、例えば日立、上北、花岡、尾去澤鐵山等に見られる硫化鐵床露頭の褐鐵礦が總て針鐵礦であるに對し、花崗岩やpegmatite等の岩石の晶洞に小結晶をなして少量散點する黄鐵礦より變化したものに鱗鐵礦が多い。

ところで大規模黄鐵礦々床の露頭が酸化される場合には pH が低く、しかも急激に酸化したことが考えられ、母岩中に散點する黄鐵礦は母岩より相當量のアルカリが供給され pH 高く、且つ緩慢に酸化したことが豫想される。釜石鐵山の場合についていえば地表水がスカン中の晶洞に達するまでに母岩より相當量のアルカリを溶解して徐々に黄鐵礦を鱗鐵礦化し、大揚鐵山の場合は粘土中の水分にはカルカリを溶解し、pH も比較的高い爲に鱗鐵礦を生じたものと考えられる。

しかしながら産狀と酸化環境が略等しいと考えられる褐鐵礦でも礦物内容を異にする場合があるので、上述の様な褐鐵礦礦物の酸化支配が一義的に成立するとは考え難く、他の要因も考慮に入れなければならぬことは明かであるが、上述の條件が最も主要なものであろう。

天然にては鱗鐵礦が針鐵礦~加水赤鐵礦に變化するのが普通であるが、大揚鐵山の一部の例の様に稀には針鐵礦が鱗鐵礦化する。この様な現象は例えば有機物の存在下の酸化の如き<sup>25)</sup>ある特



第15圖 大揚鐵山産非晶質褐鐵礦の示差熱分析曲線

31) Zies, E.G., E.G. Allen and H.W. Merwin: Econ. Geol. 11 (1916), 407.

32) Bateman, A.M.: Economic Mineral Deposits. 2nd. ed. (1950), 247.

33) Mellor, J.W.: Comprehensive Treatise on Inorg. and Theo. Chem. 13 (1934), 880.

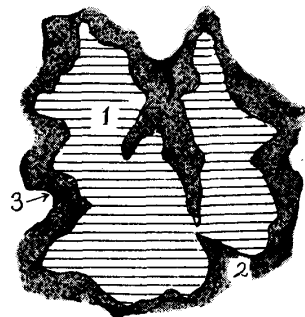
34) Baudisch, O. and W.H. Albrecht: Jour. Am. Chem. Soc. 54 (1932), 943.

殊な酸化環境によるのであろう。

#### IV. 磁硫鐵鑛後の褐鐵鑛

##### 1. 岩手縣赤金鑛山産針鐵鑛

赤金鑛山<sup>35)</sup>は江刺郡伊手、米里兩村に位置する接觸交代鑛床である。柘榴石、透輝石、ヘデン輝石、角閃石、綠簾石等よりなるスカルンが廣範圍に發達し、この中に磁硫鐵鑛を主とし、若干の黄銅鑛を伴う銅鑛がある。本鑛山の諸鑛床の中、丸森鑛床下部は殆んど純粹な磁硫鐵鑛からなるが、露頭部は褐鐵鑛床に變化し、かつて稼行されたことがある。褐鐵鑛のあるものは第16圖の



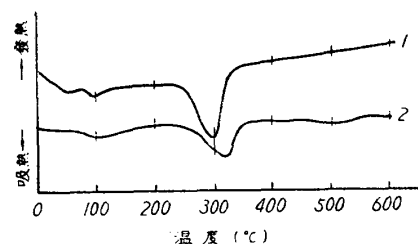
第16圖 赤金鑛山産磁硫鐵鑛後の針鐵鑛の模式断面圖

1: 黒褐色, 2: 赤褐色,  
3: 黄色粉狀

様に中心部に黑色緻密な部分があり、これを薄膜狀に被覆して黄赤色に變化し、この一部が更に黄色粉狀となつている。以上3部分のX線粉末廻折線は第22表の様に總て針鐵鑛であつて、内部より外部に漸次結晶度を高めている。

すなわち磁硫鐵鑛が黑色針鐵鑛に變化し脱水して結晶度を高めて赤色種となり、更に黄色種に進化したものである。

赤色種には加水赤鐵鑛を混じていると思われる。中心部と外縁部の熱分析曲線(第17圖)もよく結晶度の高低を示している。



第17圖 赤金鑛山産針鐵鑛の示差熱分析曲線

1: 黑色緻密, 2: 黄色粉狀

第22表 赤金鑛山産磁硫鐵鑛後の針鐵鑛のX線粉末廻折線

1		2		3		4	
hkl	d	d	I	d	I	d	I
110	4.20	4.22 3.92	vs m	4.22 3.90	s(b) s(b)	4.25 3.93 3.38	s s m
120	3.40						
001	3.03			3.00	vw		
130	2.71	2.71	m	2.70	vs	2.69	m
111	2.46	2.45	vs	2.45	vs(b)	2.44	vs
210	2.26	2.25	vw			2.25	vw
140	2.20	2.19	vw	2.20	m(b)	2.18	vw
201	1.84			1.84	vw		
141	1.78					1.80	vw
240	1.71	1.71	s	1.70	s(b)	1.71	s
151	1.59			1.60	vw	1.59	vw
160	1.57	1.58	w	1.56	vw	1.55	w
		1.52	w	1.51	vw	1.50	w
				1.48	vw		
080	1.47	1.46	vw	1.45	m	1.44	w
132	1.32			1.31	w	1.31	w
181	1.20					1.20	vw
302	1.11					1.12	w(b)

1: 針鐵鑛の計算値, 2: 黒褐色針鐵鑛 (第16圖-1),

3: 黄赤色針鐵鑛 (第16圖-2), 4: 黄色針鐵鑛 (第16圖-3)

##### 2. その他の産地の磁硫鐵鑛後の針鐵鑛

赤金鑛山と同一成因に屬する針鐵鑛は長野縣甲武信鑛山, 岩手縣神倉鑛山, 同栗木鑛山から産する。これら針鐵鑛の諸性質を第23表に, X線粉末廻折線を第24表に, 示差熱分析曲線を第18圖に掲げる。

35) 竹内常彦, 南部松夫: 選研彙, 6 (1950), 171.

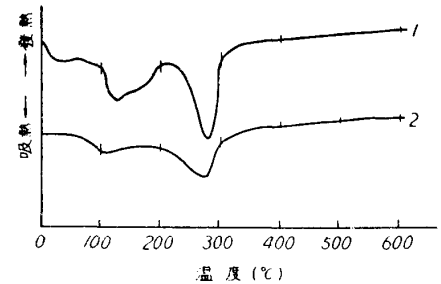
第23表 磁硫鐵礦後の針鐵礦の2, 3の性質

試料 番號	産地	産状	原礦物	色	大きさ (cm)	肉眼的 不純物	品相	X線検査	示差熱 分析	顯微鏡検査
484	長野縣甲武 信鑛山	—	磁硫鐵礦	暗褐色	1~5	なし	塊狀	針鐵礦	—	針鐵礦
172	岩手縣神倉 鑛山	接觸交代 鑛床	磁硫鐵礦	褐色	5~8	なし	塊狀	針鐵礦	針鐵礦	針鐵礦
324	岩手縣栗木 鑛山	接觸交代 鑛床	磁硫鐵礦	褐色	5~10	なし	塊狀	針鐵礦	針鐵礦	針鐵礦

第24表 磁硫鐵礦後の針鐵礦のX線粉末廻折線

1		2		3	
d	I	d	I	d	I
4.22	vs	4.22	vs	4.23	m
3.88	s(b)	3.90	s(b)		
		3.36	vw		
		3.00	vw		
2.79	vw				
2.69	w	2.71	s	2.71	m
2.45	s	2.45	m	2.45	vs
2.25	s			2.26	vw
2.18	vw	2.22	w(b)	2.19	w
		1.91	vw		
1.72	m	1.72	m	1.72	s
1.56	w	1.56	w	1.56	m
1.51	w	1.50	vw	1.51	m
1.45	vw	1.45	vw	1.45	m
1.32	vw	1.31	vw	1.32	w

1：長野縣甲武信鑛山，2：岩手縣神倉鑛山，  
3：岩手縣栗木鑛山



第18圖 磁硫鐵礦後の針鐵礦の示差熱分析曲線

1：岩手縣神倉鑛山  
2：岩手縣栗木鑛山

### 3. 磁硫鐵礦の褐鐵礦化

磁硫鐵礦は高温性鑛床に普遍的に分布するが、多くの場合黄鐵礦、黄銅礦、閃亜鉛礦を伴うので、純粹な磁硫鐵礦より變化したことが

充分確かな褐鐵礦の例は極めて少ない。第23表に掲げたものは相當の規模の鑛床より得られたもののみであつて、酸化する際に母岩の影響少なく、pH 低く、しかもかなり急激に酸化されたと思われるので、鱗鐵礦は生じ難いことが豫想される。磁硫鐵礦は天然では黄鐵礦より急激に酸化され易い礦物であるので、針鐵礦になり易い一因となるであろう。磁硫鐵礦後の褐鐵礦は黄鐵礦の場合と同様に結晶度を高め、時に加水赤鐵礦を混じて赤褐色となり、環境の變化によつては再び低結晶度のものへ移行する。

## V. 赤鐵礦後の褐鐵礦

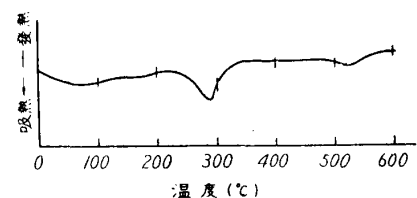
### 1. 宮城縣青根鑛山産針鐵礦

本鑛山は柴田郡青根溫泉西方物見岩附近にある。第3紀の綠色凝灰岩を貫く淺熱水性雲母鐵礦石英脈である。赤鐵礦の表面に附着する褐鐵礦を精選してX線検査，示差熱分析を行つた結果針鐵礦の外に石英が混入している。(第19圖，第25表)

赤鐵礦と針鐵礦の間に帶狀をなして兩者の中間生成物として赤黑色でやゝ脆弱な部分がある。X線粉末廻折線はぼやけて明瞭を缺くが、線は何れも赤鐵礦に一致し、加水赤鐵礦である。また針鐵礦の一部は赤色で粉末または玻璃質に變化しているが、同様加水赤鐵礦である。かくの如く本鑛山の赤鐵礦は加水して加水赤鐵礦となり、針鐵礦に變じ、針鐵礦の一部が再び加水赤鐵礦に變化している。

### 2. 青森縣大鰐鑛山産針鐵礦

本鑛山は東津輕郡大鰐町の北方に聳える毛無山の南西麓にある。粘板岩、珪岩よりなる古生層中に胚胎するいも狀交代赤鐵礦々床である。一部に磁硫鐵礦・黄銅礦・綠簾石・方解石等を混え



第19圖 青根鑛山産赤鐵礦後の針鐵礦の示差熱分析曲線

ることがある。赤鉄鉱は雲母鉄鉱で、一部が加水赤鉄鉱、針鉄鉱に変化していることは青根鉱山の場合と同様である。

第25表 青根鉱山産含石英針鉄鉱のX線粉末廻折線

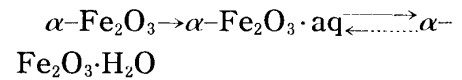
1		2		3	
hkl	d	hkl	d	d	I
		110	4.25	4.27	vs(b)
		101	3.34	3.33	m
130	2.71			2.72	m
111	2.46			2.47	s
210	2.26			2.26	w
140	2.20			2.20	w
201	1.84			1.83	vw
240	1.71			1.73	m
160	1.57			1.57	w
				1.51	w
				1.45	w
102	1.44			1.38	w
122	1.38			1.32	w
132	1.32			1.20	w
180	1.21			1.19	w
		310	1.18	1.02	w
172	1.01				

1: 針鉄鉱の計算値, 2: 石英の計算値,

3: 青根鉱山産の石英を含む針鉄鉱

### 3. 赤鉄鉱の褐鉄鉱化

赤鉄鉱が加水作用を受けて褐鉄鉱化する場合中間産物として加水赤鉄鉱を生ずることが特徴をなし, 3者間の関係は下記の如くである。



加水赤鉄鉱と針鉄鉱は可逆的であり, 両者には結晶度, 不純物の存否や多寡で種々の變種が存在する。赤鉄鉱後の褐鉄鉱は針鉄鉱のみで鱗鉄鉱は殆んど存在しないが天然において安定な  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  から不安定な  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  に變化するには或る特殊な環境と条件を必要とするので, 普通の酸化環境では鱗鉄鉱が生じないのは至極當然のことである。

## VI. 磁鉄鉱後の褐鉄鉱

### 1. 岩手縣根城鉱山産針鉄鉱

本鉱山は下閉伊郡花輪村老木にあり, 山田線千徳驛の西方 4 km にある。所謂宮古—山田花崗岩體がその西縁で古生層と接する部分に胚胎する接觸交代礦床である。古生層は珪岩, 粘板岩, 石灰岩よりなり, 礦床は花崗閃綠岩と石灰岩の接觸部に胚胎する。礦石は磁鉄鉱を主とし, これに磁硫鉄鉱, 黄銅鉱の少量を含みスカルンは柘榴石, 透輝石, ヘデン輝石, 綠簾石よりなる。

磁鉄鉱は褐鉄鉱化して居り, 兩者の中間變質物としてマグヘマイト, 赤鉄鉱, 加水赤鉄鉱が認められる。特に赤鉄鉱化は (111) にそうて進行し, 局所的な格子狀組織をなしている。

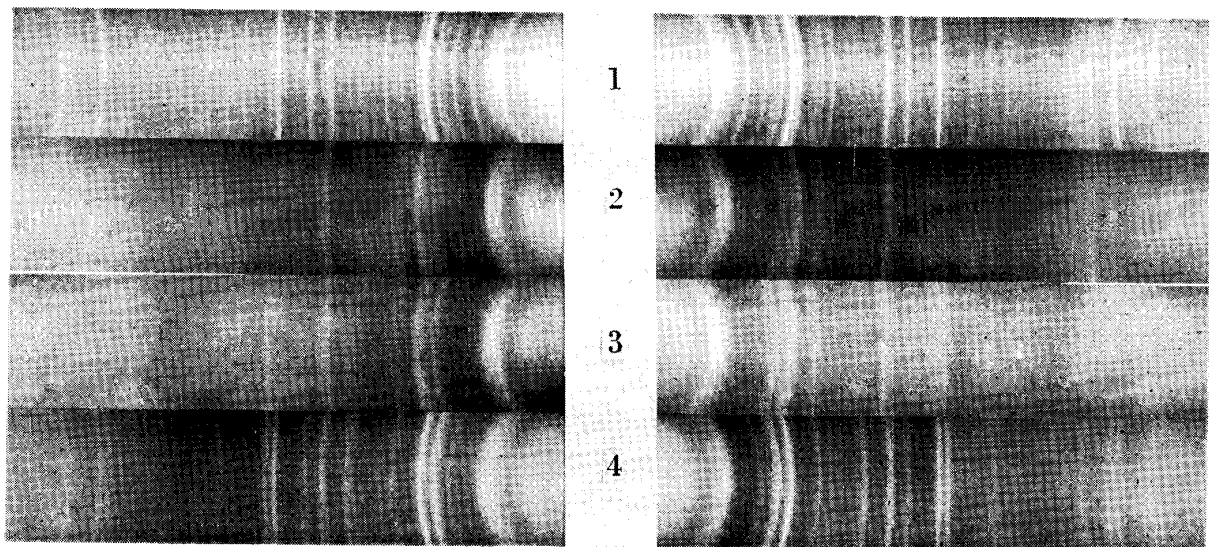


写真9 磁鉄鉱後の褐鉄鉱のX線粉末写真

1: 岩手縣根城鉱山 (針鉄鉱+磁鉄鉱), 2: 青森縣東嶽鉱山 (針鉄鉱),

3: 福島縣高倉鉱山 (針鉄鉱),

4: 青森縣東嶽鉱山 (加水赤鉄鉱)

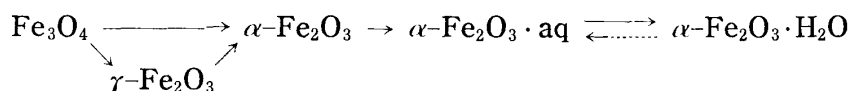
第26表 根城鑛山産磁鐵礦と針鐵礦の混合よりなる  
褐鐵礦のX線粉末廻折線

1		2		3	
hkl	d	hkl	d	d	I
		110	4.20	4.22	w
		120	3.40	3.40	w
220	2.96			3.01	w
003	2.76			2.83	vw
		130	2.71	2.71	w
311	2.53			2.54	vs
		111	2.46	2.46	w
400	2.10			2.10	w
422	1.71			1.73	w(b)
511	1.61			1.62	m
333					
440				1.49	s
145				1.28	vw
335	1.27				
137	1.09	103	1.09	1.09	s
355					
800				1.05	m

1: 磁鐵礦の計算値, 2: 針鐵礦の計算値,

3: 根城鑛山産磁鐵礦と針鐵礦よりなる褐鐵礦

針鐵礦の外に磁鐵礦の混在を示している。根城鑛山の磁鐵礦の酸化過程は下記の如くあらわされる。



## 2. 青森縣東嶽鑛山産針鐵礦

本鑛山は東津輕郡東嶽村にあり、東北本線野内驛の東方 5km に位置する。粘板岩、珪岩、輝綠凝灰岩よりなる古生層と花崗閃綠岩の接觸部近くに胚胎する脈狀磁鐵礦床で柘榴石、ヘデン輝石、綠簾石、角閃石等のスカルン礦物を伴う。

褐鐵礦は針鐵礦型であるが(寫眞9-2, 第27表-3, 第20圖-1), 外側は赤褐色の加水赤鐵礦に變り(寫眞9-4, 第20圖-2, 第28表), 加水赤鐵礦は更に黄褐色の針鐵礦に變化している。

第27表 磁鐵礦後の針鐵礦のX線粉末廻折線

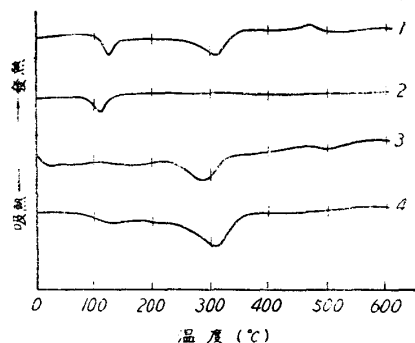
1		2		3	
hkl	d	d	I	d	I
110	4.20	4.21	s(b)	4.23	s(b)
		3.93	m	3.93	s
				3.13	vw
130	2.71	2.71	m	2.71	w
111	2.46	2.45	vs	2.45	s
140	2.20	2.20	w(b)	2.22	w(b)
240	1.70	1.71	s	1.72	m
151	1.60			1.61	vw
160	1.57			1.56	w
		1.51	vw(b)	1.50	w
080	1.47	1.46	m	1.45	vw
132	1.32	1.32	vw(b)	1.32	w
103	1.09			1.10	vw(b)

1: 針鐵礦の計算値, 2: 福島縣高倉鑛山,

3: 青森縣東嶽鑛山

## 3. 福島縣高倉鑛山産褐鐵礦

本鑛山は相馬郡飯曾村に位置し、常磐線原町驛の西方 20km に位置する。古生代石灰岩と花

第20圖 磁鐵礦後の針鐵礦及び加水  
赤鐵礦の示差熱分析曲線

- 1: 東嶽鑛山産針鐵礦  
2: 東嶽鑛山産加水赤鐵礦  
3: 根城鑛山産針鐵礦  
4: 高倉鑛山産針鐵礦

磁鐵礦を磁選した殘物のX線粉末廻折線と示差熱分析の結果(寫眞9-1, 第26表, 第20圖-3)では

第28表 東嶽鑛山産磁鐵礦後の加水赤鐵礦のX線粉末廻折線

1		2	
hkl	d	d	I
		3.06	s(b)
		2.97	w(b)
102	2.68	2.71	s
110	2.51	2.52	vs
113	2.20	2.21	w
202	2.08	2.10	vw
204	1.84	1.84	m
116	1.69	1.70	s
108	1.60	1.61	m
214	1.48	1.48	s
300	1.45	1.45	s
119	1.30	1.31	vw(b)
220	1.26	1.26	vw(b)
314	1.15	1.14	vw(b)
401	1.09	1.09	vw(b)

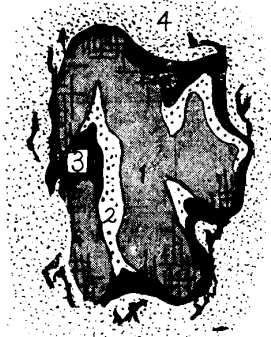
1: 赤鐵礦の計算値,

2: 東嶽鑛山産の加水赤鐵礦



崗閃緑岩の接觸部に胚胎する接觸交代鑛床で柘榴石、角閃石、輝石、綠簾石よりなるスカルンに伴つて磁鐵鑛を主とし若干の黄銅鑛・磁硫鐵鑛を伴う鑛石である。

磁鐵鑛より變化した針鐵鑛（寫眞9-3, 第27表-2, 第20圖-4）中に屢々小粒をなす磁鐵鑛を残しているが、反射鏡下では第21圖の様に磁鐵鑛を包圍してマグヘマイト、その外側に赤鐵鑛、加水赤鐵鑛の順に配列しているのが認められる。褐鐵鑛が加水赤鐵鑛に變化しているのも前記2鑛山の場合と同様である。マグヘマイト<sup>36)</sup>は磁鐵鑛より硬く、赤鐵鑛より軟かい。等方性で、反射色は青灰色、磁鐵鑛とは青色を帯びていること、赤鐵鑛とは暗いことで區別出来る。また針鐵鑛、鱗鐵鑛よりもやゝ硬く、反射色は針鐵鑛より明るく、鱗鐵鑛と類似するが多少青色味を帯びる。



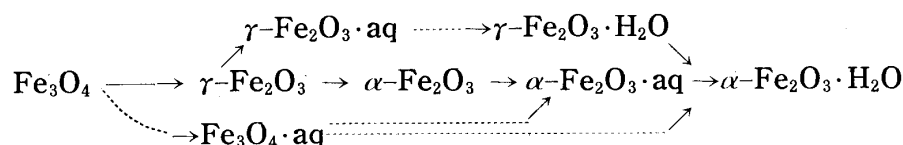
第21圖 高倉鑛山産褐鐵鑛化  
磁鐵鑛の模式断面圖

1: 磁鐵鑛, 2: マグヘマイト, 3: 赤鐵鑛+加水赤鐵鑛, 4: 針鐵鑛

#### 4. 磁鐵鑛の褐鐵鑛化

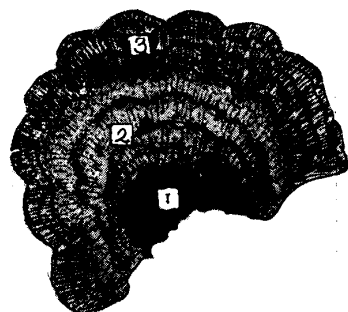
磁鐵鑛の酸化過程は高倉鑛山の場合の様に  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  なる過程を辿るのが普通である。しかし磁鐵鑛が直接赤鐵鑛化したと思われる場合も認められるので  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が中間階梯として不可欠なものであるか否かは尙疑問である。磁鐵鑛は加水磁鐵鑛に變つてしかる後に針鐵鑛化した場合がある。高倉鑛山の加水磁鐵鑛は強磁性で、磁鐵鑛と類似のX線粉末廻折線を有するが、常に3~5%の附加水を含み、示差熱分析では100°C前後で吸熱ピークを示すことで磁鐵鑛と異つている。磁鐵鑛より變化した褐鐵鑛には稀に鱗鐵鑛を含むが、マグヘマイト、加水マグヘマイトを経て生じたと考えられる。

結局磁鐵鑛の酸化は下記の如く總括され、前記3鑛山の褐鐵鑛化はこの一部の過程を示すものである。



### VII. 熱水溶液から初成的に晶出した針鐵鑛と加水赤鐵鑛

褐鐵鑛・加水赤鐵鑛が熱水溶液から初成的に晶出することは甚だ稀であり、後者の本性は未だ明かにされていない。この意味で大鰐鑛山から初成的な両者が産出することは注目すべきことである。



第22圖 大鰐鑛山産初成加水赤鐵鑛  
と針鐵鑛との模式断面圖

1: 鱗狀加水赤鐵鑛, 2: 針鐵鑛,  
3: 纖維狀加水赤鐵鑛

#### 1. 産 状

大鰐鑛山の雲母鐵鑛の一部が針鐵鑛に變じていることは前述した。鑛床中には晶洞が發達し、その中に稀に腎狀の針鐵鑛と加水赤鐵鑛が見られる。

#### 2. 肉 眼 的 觀 察

試料を縦斷すると3部よりなる同心圓的帶狀組織を示している。(第22圖) 中心部には多少の自形石英を伴つた赤褐色で鰐狀の加水赤鐵鑛があり、これを包んで暗黒色で小柱狀をなす針鐵鑛が放射狀に集合し、最外部は赤褐色纖維狀の加水赤鐵鑛が球面に直立して密に配列している。

#### 3. 反射顯微鏡による觀察

中心部と外殻部の加水赤鐵鑛は共に赤鐵鑛に類似するが、表

36) 竹内常彦, 南部松夫, 岡田廣吉: 選研集, 6 (1950), 207.

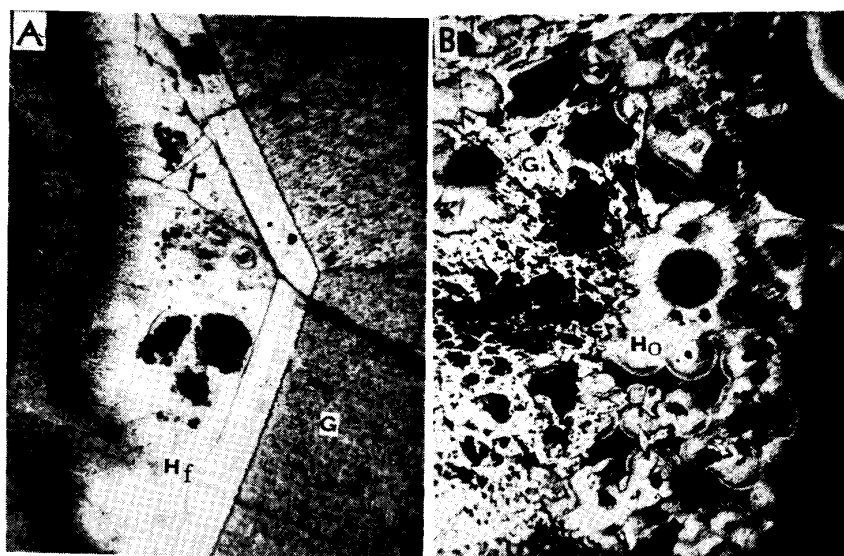
面が平滑に磨かれないことおよび硬度がやゝ低い點で多少異つている。外殻部の加水赤鐵礦と中央部の針鐵礦の境界（寫眞10-A）は直線的であり、甚だ明瞭で漸移關係は認められない。これに反し、中心部と中間部との境界は兩者が入り亂れているが（寫眞10-B）、一方が他方より二次的に變化した様な關係ではなく、兩者が同時に晶出したことを示している。

#### 4. 化 學 成 分

三層別の化學分析結果は第29表に掲げた。共に多少の不純物を有するが中間層には  $H_2O(-)$  が殆んど含有しないで標式的な針鐵礦の化學成分を有する。中心部、外殻層の加水赤鐵礦は何れも  $Fe_2O_3$  を主とするが、 $H_2O(+)$  をそれぞれ 2.75%, 2.00%,  $H_2O(-)$  は共に 1.20% 含有する點で赤鐵礦とは異つている。

#### 5. X 線粉末廻折線及び示差熱分析

X 線粉末寫眞及び面間距離をそれぞれ寫眞11、第30～31表とする。中間層は結晶度の高い針鐵



寫眞10 大鰐鑛山産初成針鐵礦と加水赤鐵礦の反射顯微鏡寫眞,  $\times 250$

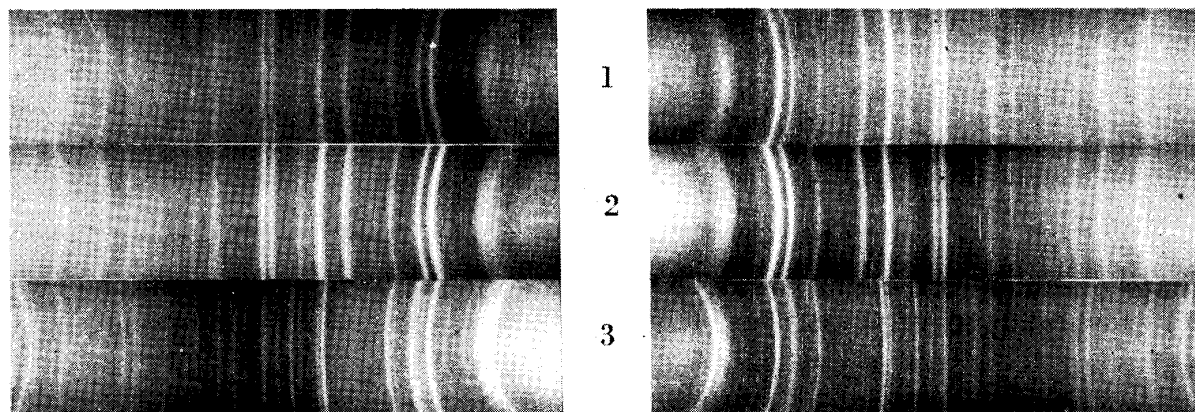
G: 針鐵礦,  $H_0$ : 鰐狀加水赤鐵礦,

$H_f$ : 纖維狀加水赤鐵礦

第 29 表 大鰐鑛山産初成加水赤鐵礦及び針鐵礦の化學組成

	加水赤鐵礦 (中心部)			加水赤鐵礦 (外殻部)			針 鐵 礦		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
$Fe_2O_3$	89.73	.562	100	92.39	.579	100	86.75	.543	1.00
$Al_2O_3$	2.17	.021		2.27	.022		1.57	.015	
$SiO_2$	3.89	.065		1.67	.027		1.96	.033	
$H_2O(+)$	2.75	.153	39	2.00	.111	31	9.24	.513	
$H_2O(-)$	1.20	.067		1.20	.067		0.08	.004	0.95
計	99.74			99.49			99.60		

1: 重量百分率, 2, 3: 分子比



寫眞11 大鰐鑛山産初成針鐵礦と加水赤鐵礦のX線粉末寫眞

1: 鰐狀加水赤鐵礦, 2: 纖維狀加水赤鐵礦, 3: 針鐵礦

鑛で、中心部、外殻部は赤鐵鑛に等しい廻折線である。針鐵鑛の熱分析曲線は（第23圖-2）375°C

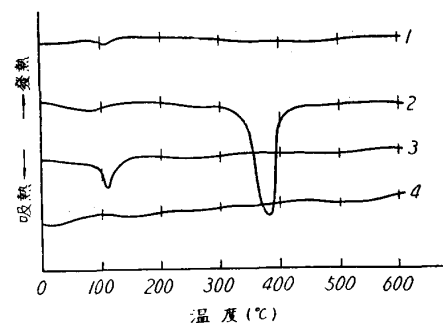
第 30 表 大鰐鑛山産初成加水赤鐵鑛の X線粉末廻折線

1		2		3		4	
hkl	d	d	I	d	I	d	I
102	3.68	3.95 3.68 2.98	m(b) vw vw	3.96 3.70 3.00	w(b) w vw	3.70	m
140	2.71	2.71	vs	2.71	vs	2.70	vs
110	2.51	2.52	s	2.50	vs	2.51	s
113	2.20	2.20	m	2.19	s	2.20	m
204	1.84	1.83	s	1.83	s	1.84	m
116	1.69	1.68	vs	1.69	vs	1.69	s
108	1.60	1.59	w	1.59	m	1.60	w
214	1.48	1.48	s	1.48	s	1.49	m
300	1.45	1.45	s	1.45	s	1.45	m
119	1.30	1.31	m(b)	1.31	m(b)	1.31	w
220	1.26	1.25	w	1.26	v	1.26	vw
312	1.19	1.19	vw(b)	1.19	vw	1.19	vw
		1.16	vw(b)	1.16	w	1.17	vw
314	1.15	1.14	w(b)	1.14	w	1.14	w
226	1.10	1.10	w(b)	1.10	w	1.10	w
		1.05	w(b)	1.05	w	1.05	w

1：赤鐵鑛の計算値，2：中心部鰐狀加水赤鐵鑛，3：外殻部纖維狀加水赤鐵鑛，  
4：H. M. Marel による赤鐵鑛の計算値

第 31 表 大鰐鑛山産初成針鐵鑛の X線粉末廻折線

hkl	d (計算値)	d (測定値)	I
110	4.20	4.22 3.94 3.39 2.98	vs s(b) vw vw
130	2.71	2.71	vs
111	2.46	2.46	s(b)
140	2.20	2.19	s
201	1.78	1.79	vw
240	1.70	1.71	s
060	1.67	1.68	m
151	1.59	1.60	m
160	1.59	1.55 1.50	s w
080	1.47	1.45	m
122	1.38	1.39	w
311	1.36	1.35	w(b)
132	1.32	1.31	w
212	1.26	1.26	w(b)
142	1.25	1.24	vw
232	1.19	1.19	w
242	1.13	1.14	vw
302	1.11	1.12	w
103	1.09	1.09 1.05 1.02 1.01	vw s(b) s(b) s(b)



第23圖 大鰐鑛山産初成加水赤鐵鑛と針鐵鑛の示差熱分析曲線

1：鰐狀加水赤鐵鑛(中心部)，2：針鐵鑛(中間部)，3：纖維狀加水赤鐵鑛(外殻部)，4：岩手縣和賀仙人鑛山赤鐵鑛

に結晶水放出の吸熱ピークがあり，これまでに記述した何れの針鐵鑛のピーク温度より高く，化学分析結果及び X線廻折線と共に結晶度の極めて高い特徴を有している。加水赤鐵鑛は共に 115°C の単一の吸熱ピーク

を有しているがこのピークは化学分析に示された 3~4% の水の脱水によるものである。この水が単なる湿分として含まれるならば 115°C より低い温度で脱水するのが当然で，この場合は吸着水乃至吸蔵水に近く，X線廻折線がぼやけて幾分赤鐵鑛より結晶度が低くなっていることは，多少準結晶水的性格を有するものと考えられる。赤鐵鑛は熱的に不活性で，示差熱分析曲線(第23圖-4)には殆んどピークが出現せずこの点からも加水赤鐵鑛から區別出来る。

加水赤鐵鑛(hydrohematite)はかつて  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  を有するの組成鑛物をあらわしたが，後に赤鐵鑛と針鐵鑛の混合物であることが明かにせられた。筆者は加水赤鐵鑛を若干の附加水を

有して或程度結晶度が低くなつた赤鐵礦の變種に再定義するのが妥當と考える。この場合含有水が 3~4% に落着くのか或は更に大幅に變動するのかは今後試料を豊富にして再吟味せねばならない。何れにもせよ赤鐵礦がその結晶構造を持つたまま保有出来る水分の限界が問題となるのであつて M.S. Tochilin<sup>37)</sup> が提案している様に水分を  $0 < n < 1$  と限定する見解は必ずしも妥當なものではあるまい。

## 6. 成因的考察

大鰐鑛山では先づ熱水溶液より雲母鐵礦が石英、綠簾石等と共に晶出し、その後晶洞を満して鮎狀加水赤鐵礦が晶出し、これを被覆して針鐵礦、長柱狀乃至纖維狀の加水赤鐵礦の順で晶出したものである。以上3層が何れも長柱狀の結晶よりなり、集合して鮎狀や腎狀鑛を形成し、しかも全體として同心圓的球狀組織を示すことは膠狀體より晶出したことを暗示し、かゝる成因と鑛物としての本性は褐鐵礦中の加水赤鐵礦の性質を規定し、ミネット型鐵礦床や宣龍型鐵礦床の成因を問題にする場合の基礎資料としても重視さるべきものと思われる。

## VIII. 沼 鐵 鑛

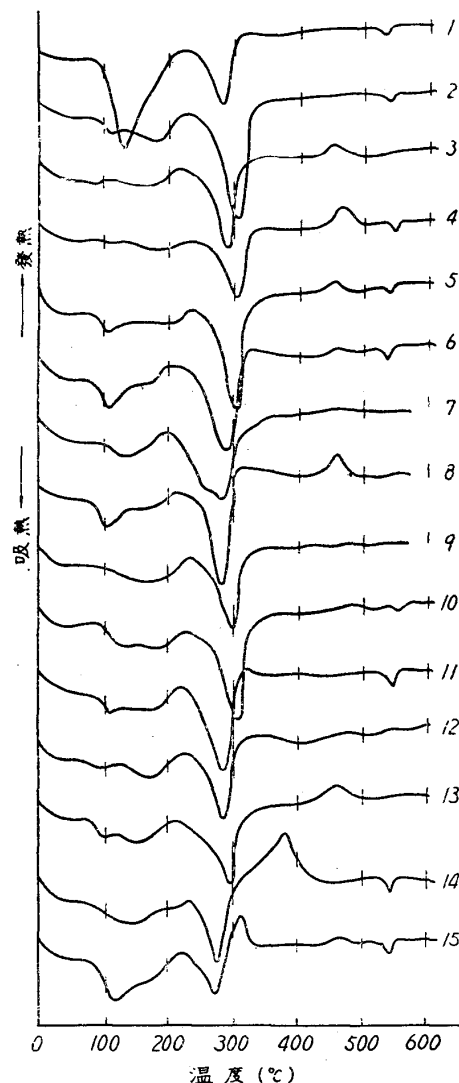
沼鐵鑛は溫泉又は冷泉中の鐵分が化學的又は生化學的に酸化固定したものであるが、この機構はいまだ充分明かにされていない。本文ではこの問題には觸れないが、他の成因による試料と比較するため、標式的な沼鐵鑛といわれている次の15鑛山からの試料についてX線と熱分析とによつて調べた。

北海道赤沼鑛山、同徳舜別鑛山、同白老鑛山、同本龍鑛山、同幸内鑛山、同脇方鑛山、青森縣上北鑛山、同八甲草津鑛山、秋田縣荒湯澤鑛山、岩手縣紫波鑛山、福島縣沼澤鑛山、群馬縣群馬鑛山、長野縣高井鑛山、山形縣峠鑛山、長野縣上水内郡柏原村西方。

上記の試料のX線寫眞(寫眞は省略)は何れも針鐵鑛のみの廻折線を示す。示差熱分析(第24圖)は鱗鐵鑛の存在を示さない。550°C 前後の吸熱ピークは石英の混在による。峠鑛山、柏原村、沼澤鑛山、上北鑛山、脇方鑛山のものは 300~400°C で發熱ピークを現すが低結晶度の褐鐵鑛が脱水して赤鐵鑛に結晶するためである。白老鑛山、本龍鑛山のものの 450°C 前後の發熱ピークは黃鐵鑛の存在によると思われるが、結晶化による發熱ピークははじめの褐鐵鑛の結晶度が低い程高温に移行するので、かゝる點についても一應の吟味を要する。上記15産地の褐鐵鑛は鑛物組合せから次の4種となるが、それぞれが結晶度を異にしているのは勿論である。

(a) 針鐵鑛のみよりなるもの。(上北、荒湯澤、群馬)

(b) 石英を含むもの。(赤沼、徳舜別、紫波、沼澤)



第24圖 沼鐵鑛の示差熱分析曲線

1: 北海道赤沼鑛山, 2: 北海道徳舜別鑛山  
3: 北海道白老鑛山, 4: 北海道本龍鑛山,  
5: 北海道幸内鑛山, 6: 北海道脇方鑛山,  
7: 青森縣上北鑛山, 8: 青森縣八甲草津鑛山,  
9: 秋田縣荒湯澤鑛山, 10: 岩手縣紫波鑛山,  
11: 福島縣沼澤鑛山, 12: 群馬縣群馬鑛山,  
13: 長野縣高井鑛山, 14: 山形縣峠鑛山,  
15: 長野縣上水内郡柏原村

37) Tochilin, M.S.: Doklady Akad. Nauk. U.S.S.R. 80 (1951), 665; C.A. 47 (1953), 449.

(c) 黄鐵鑛を含むもの。(高井, 白老, 八甲草津)

(d) 石英と黄鐵鑛を含むもの。(本龍, 脇方, 幸内)

上記4つの場合に属するものの中各1試料を代表として面間距離を測定して第32表とする。何れも針鐵鑛の廻折線のみである。共存する不純物の廻折線が出現しないのは量が少ないこと、石

第32表 沼鐵鑛のX線粉末廻折線

1		2		3		4		5	
hkl	d	d	I	d	I	d	I	d	I
110	4.20	4.22 3.93	m(b) w(b)	4.21	vs(b)	4.22	vs	4.22	vs
130	2.71	2.70	m	3.86 2.70	m(b) m	3.88 2.71	m(b) m	3.88 2.71	w(b) m
111	2.46	2.45	vs	2.44	s	2.46	s	2.47	vs
121	2.26	2.25	vw(b)			2.23	m(b)	2.25	vw
140	2.20			2.21	m(b)			2.19	vw
230	1.90			1.90	vw	1.91	vw	1.91	vw
141	1.78					1.80	vw	1.80	vw
240	1.71	1.71	s	1.71	s	1.72	s	1.71	s
160	1.59	1.55 1.50	w w	1.55 1.50	w w	1.59 1.51	m m	1.55 1.50	m w
				1.45	vw	1.45	w	1.44	w
132	1.32	1.31	vw	1.31	vw	1.32	vw	1.31	w
302	1.11	1.12	vw(b)	1.12	vw	1.12	vw(b)	1.12	vw(b)

1: 針鐵鑛の計算値, 2: 群馬鑛山, 3: 徳舜別鑛山, 4: 八甲草津鑛山, 5: 幸内鑛山

英にあつては碧玉として含まれることにもよる。沼鐵鑛の大部分のものは粗鬆, 脆弱で顯微鏡検査を充分行うことは出来ない。

## IX. 褐鐵鑛の熱的研究

### 1. 結晶水の脱水

結晶水の逸出による吸熱ピークの粒度による影響を知るために,  $-150+200\text{mesh}$ と $-200\text{mesh}$ の2種類につき數ヶ所の褐鐵鑛を同一條件で熱分析した結果は第33表の如くで,  $-200\text{mesh}$ の

第33表 ピーク温度と粒度との關係

産地 (鑛山名)		高井	荒湯澤	神倉	徳舜別	釜石	
鑛物名		針鐵鑛	針鐵鑛	針鐵鑛	針鐵鑛	針鐵鑛	鱗鐵鑛
反應		吸熱	吸熱	吸熱	吸熱	吸熱	發熱
ピーク温度 (°C)	$-150+200\text{ mesh}$	300	295	300	305	345	480
	$-200\text{ mesh}$	285	280	270	290	320	450
温度差 (°C)		15	15	30	15	25	30

方が $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ 低温である。これまで行つた示差熱分析は何れも同一粒度のものを同一條件で行つたにもかかわらず, 相當大幅な變動が認められる。この様な變動は褐鐵鑛の本性に基くものである。ピーク温度の低いものは肉眼的に粗鬆脆弱で指頭で容易に壓碎出來, 高いものは緻密堅硬で(例外はある), X線廻折線は前者に比較して不明瞭で數は少なく, ピーク温度の高低は結晶度の良否に支配される。

針鐵鑛の吸熱反應は大部分のものが $270\sim 320^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるが, 鷲瀧, 大揚等の他鑛物の假晶をなすものは $320\sim 365^{\circ}\text{C}$ のものが多く, 大鰐鑛山の初成針鐵鑛は $380^{\circ}\text{C}$ に達する。鱗鐵鑛の吸熱ピークは $300\sim 340^{\circ}\text{C}$ でこの後に發熱ピークが続く。

他方 Kulp<sup>38)</sup> 等の研究結果によると、針鐵鑛の吸熱ピーク温度は  $395^{\circ}\pm 10^{\circ}\text{C}$ 、磷鐵鑛は  $350^{\circ}\text{C}$  と報ぜられている。Gheith<sup>39)</sup> も亦これに近い結果を報告している。本邦産のものは針鐵鑛、磷鐵鑛は共に Kulp 等が指摘している様な或る特定のピーク温度を持たず、針鐵鑛のピーク温度が磷鐵鑛のそれより高いとも限らない。この結果は褐鐵鑛の吸熱ピーク温度は鑛物種に特有なものではなくて、それらの結晶度により多く支配されると思われ、針鐵鑛についていえば、結晶度の増加と共に高温側に移動する。

## 2. 附加水の脱水

附加水の離脱による  $200^{\circ}\text{C}$  以下の曲線の形は種々雑多であるが、針鐵鑛型の主な數例を第25圖として模式的に示す。本圖において4型が最も多く、3型がこれにつき、他のものは少數例に過ぎない。

4型の  $80^{\circ}\text{C}$  以下のかすかな吸熱は表面に附着する湿分 (moisture) の分離による。 $100^{\circ}\text{C}$  附近の吸熱は粒子の間隙等に吸着する吸着水 (adsorbed water) による。 $200^{\circ}\text{C}$  内外のものは  $100^{\circ}\text{C}$  前後のものと本質的には變らないが更に微視的構造において褐鐵鑛の毛細管に保たれる吸藏水 (capillary water) の離脱に基くものであろう。3型は湿分と附着水が區別出来ない場合で、この型には屢々結晶化による發熱ピークが續く。2型は附加水を全く區別出来ないで、谷の深い只一つの吸熱ピークがあつて、これには同様發熱ピークが續く。1型は非晶質の場合である。附加水のみで結晶水を缺いている。5型は  $200^{\circ}\text{C}$  以下で一回の吸熱反應を示すことでは2型と同じであるが、結晶水によるピークは高温側に移動し、かつ結晶化による發熱ピークを缺き、2型に較べて遙かに結晶度が高い。6型は附加水を有しない理論値に近い化學組成を有し、結晶度が高い例である。こゝにあげた6種類の型の外にも種々な中間型があるが、第25圖についていえば、4型を中心として3, 2, 1型の順に結晶度が低くなり、5, 6型の順で高くなる。

成因的には2, 3型が沼鐵鑛に多く、假晶をなすものには4, 5型が屢々あらわれ、初成的な針鐵鑛は6型に屬する。

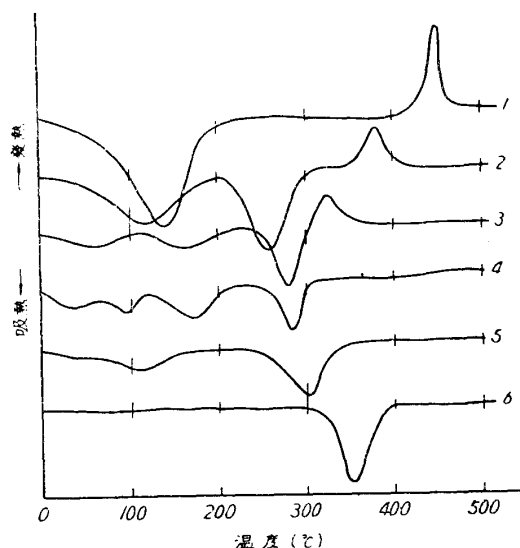
## 3. 低温加熱による示差熱分析曲線の變化

前項で示差熱曲線の形狀が結晶度に關係があることを述べた。この事實を確めるため水分が大幅に逸出しない低温に長時間保てば結晶度が高まり、それに應じて曲線の形狀が變化する筈である。

釜石鑛山の磷鐵鑛、荒湯澤、徳舜別兩鑛山の針鐵鑛を  $50^{\circ}\text{C}$  に夫々14日、16日、7日間保つた後の減量は1.3%, 2.46%, 3.04% である。加熱後の曲線を加熱前のものと比較したのが第26圖である。何れの場合もピーク温度を高め、 $200^{\circ}\text{C}$  以下の脱水状態も前項で述べたこととよく協和する様に變化している。徳舜別の加熱後のものは  $550^{\circ}\text{C}$  で新たに吸熱ピークが出現するが、 $\text{SiO}_2$  が非晶質として含まれていたものが低温加熱で結晶化したことを示すものである。荒湯澤のものを  $130^{\circ}\text{C}$ , 8hrs 加熱後の曲線を長破線で示すと附加水が徐去されて、理想的な針鐵鑛曲線に接近し、吸熱ピーク温度も  $50^{\circ}\text{C}$  加熱後のものより更に上昇している。

## 4. 釜石鑛山産磷鐵鑛の加熱變化

針鐵鑛は脱水により  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に、磷鐵鑛は  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を經て  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に變ずる。磷鐵鑛の



第25圖 針鐵鑛の示差熱分析曲線の模式圖

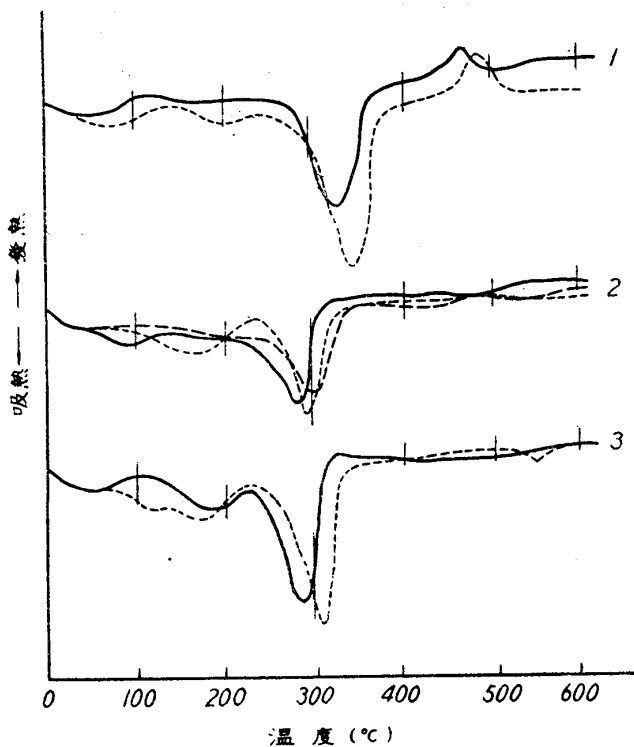
38) Kulp, J.L. and A.F. Trites: Am. Min. 36 (1951), 23.

39) Gheith, M.A.: Am. Jour. Sci. 250 (1952), 677.

示差熱分析曲線の各過程で如何なる礦物内容を有するかを調べた。すなわち試料を 10°C/min で

温度を上昇させ、一定の温度に達したものを急冷して X 線検査を行つた結果は第 34 表の如くである。

本表によると 300°C までは鱗鐵礦であるが、320°C ではわずかに數本の淡い擴散廻折線をあらわすに過ぎない極めて低結晶度の赤鐵礦であり、350°C 以上では結晶化が進んだ赤鐵礦である。この結果は 300°C と 320°C の間で  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の變化が起つたことを示し、かつ  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の轉移は  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が一應格子が崩壊して無定形になり、然る後  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の結晶構造をとつたものであることを意味する。鱗鐵礦の廻折線が出現しないのは、鱗鐵礦がかゝる加熱条件では不安定である爲である。いまもし鱗鐵礦を 280°C に 1 時間加熱するとその中には強磁性物質が磁選され、X 線検査及び示差熱分析の結果では  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  であつて、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  は脱水して  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  なる中間過程を辿ることを確かめることが出来る。



第26圖 低温加熱による示差熱分析曲線の變化  
實線は加熱前の曲線、點線は 50°C、破線は 130°C 加熱後の曲線  
1: 岩手縣釜石鑛山, 2: 秋田縣荒湯澤鑛山  
3: 北海道德舜別鑛山

第 34 表 釜石鑛山産鱗鐵礦の加熱後の礦物組成

温 度 (°C)	250	300	320	350	480
X 線 檢 査	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	非結晶質に近い $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

## X. 總括及び結論

本邦の 38 産地から得た約 150 種の褐鐵礦試料を顯微鏡, X 線, 示差熱分析, 化學分析等の諸方法で礦物學的研究を行ない、次の結果を得た。

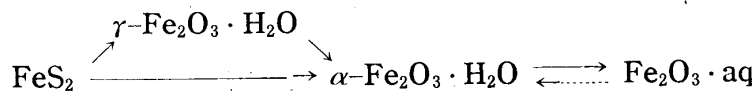
### 1. 黄鐵礦後の褐鐵礦について

i) 黄鐵礦の假晶をなす褐鐵礦は針鐵礦型と鱗鐵礦型とに分ち得るが、一方が他方の少量を含み、單獨の礦物より構成される褐鐵礦は殆んど存在しない。從來鱗鐵礦は本邦より見出されていなかったが、實は極めて普遍的に分布することが明かとなつた。

ii) 大規模な黄鐵礦々床の露頭部の褐鐵礦は總て針鐵礦型であり、鱗鐵礦は不純物として極く稀に、しかも顯微鏡的存在を示すに過ぎない。

iii) 黄鐵礦後の褐鐵礦には屢々加水赤鐵礦、非晶質含水酸化鐵を含む。

iiii) 黄鐵礦は通常下記の酸化過程を辿り、各褐鐵礦の礦物組成と量比との相違は現在の環境を反映すると同時にそれらが辿つて來た履歴をも示すものである。

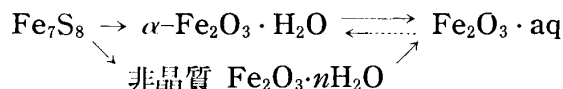


iiiiii) 母岩に散點的に分布する黄鐵礦は母岩よりアルカリの供給を受け pH が比較的高い環境で緩慢に酸化されて鱗鐵礦を生じ、大規模な露頭では pH 低く且つ急激に酸化されて針鐵礦が

生じ易いことが歸納される。このことは従來化學者によつて明かにされて來た磷鐵礦・針鐵礦の安定條件とよく協和する。

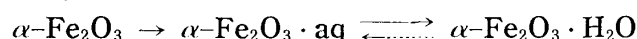
## 2. 磁硫鐵礦後の褐鐵礦について

磁硫鐵礦の酸化過程は下記の如くで總て針鐵礦型であり、一部に加水赤鐵礦、非晶質含水酸化鐵礦を含む。



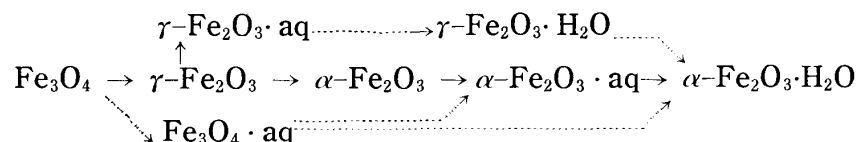
## 3. 赤鐵礦後の褐鐵礦について

赤鐵礦後の褐鐵礦は總て褐鐵礦であり、磷鐵礦を含まない。風化過程は下記の如く中間の加水赤鐵礦の存在が特長である。



## 4. 磁鐵礦後の褐鐵礦について

磁鐵礦後の褐鐵礦は大部分針鐵礦型に屬し、少量の磷鐵礦を含むことがある。酸化過程は下記の如くである。加水マグヘマイトの存在はまだ充分確めていない。



## 5. 沼鐵礦について

沼鐵礦は針鐵礦型に屬するが、多くの場合附加水の量が多く、かつ結晶度低く加水針鐵礦と呼ぶべきものである。

## 6. 初成加水赤鐵礦と針鐵礦について

大鰐嶺山より、初成的な加水赤鐵礦と針鐵礦とを産する。後者の結晶度は他の成因による何れのものより高い。前者の結晶構造は赤鐵礦と同じであるが、結晶度や、低く、水分3~4%の内2~3%は $\text{H}_2\text{O}(+)$ である。加水赤鐵礦は褐鐵礦の構成礦物として普遍的に存在する。

## 7. 褐鐵礦の礦物組成について

褐鐵礦々物は殆んど常に加水されて居り、結局次の5種によつて構成されている。

- (a) 針鐵礦—加水針鐵礦 ( $\text{HFeO}_2\text{—HFeO}_2 \cdot \text{aq}$ )
- (b) 磷鐵礦—加水磷鐵礦 ( $\text{FeOOH—FeOOH} \cdot \text{aq}$ )
- (c) 加水赤鐵礦 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ )
- (d) 加水磁鐵礦 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{aq}$ )
- (e) 非晶質含水酸化鐵礦 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (amorphous))

## 8. 褐鐵礦の熱的性質

i) 褐鐵礦は示差熱分析より、附加水を濕分、吸着水、吸藏水の三者に區別出来る。しかし結晶度の高低及びその他の性質によつてかゝる分類が適用し得ない場合も多い。

ii) 針鐵礦、磷鐵礦の結晶水離脱による吸熱ピーク温度は、それら礦物が特定な温度を有するものではなくして大幅に變化し、結晶度、成因別によつて著しく支配される。

iii) 非晶質及び低結晶度の褐鐵礦は結晶水の放出による吸熱ピークに引續いて發熱ピークが出現するのが通例である。このピークは非晶質乃至は隱微晶質な $\text{Fe}_2\text{O}_3$ から結晶質な赤鐵礦に轉ずることによる。又ピーク温度は結晶度の低いもの程高温側に移行するので、示差熱分析で磷鐵礦と針鐵礦とを區別するのは一般には甚だ困難である。

iiii) 褐鐵礦は長時間の低温加熱で著しく結晶度を高め、褐鐵礦質碧玉も結晶化する。

iiiii) 磷鐵礦は加熱により強磁性のマグヘマイトになり、つぎに結晶構造の規則性を失い、後赤鐵礦となる。

以上本邦産褐鐵礦の礦物内容とその産状との關係を明かにし、特に硫化鐵礦と酸化鐵礦の酸化



過程における原鑛物と二次鑛物の相互關係について概報した。

本研究を遂行するに當り御指導を頂いた竹内常彦博士に深甚なる謝意を表する。また實驗に協力された齋藤浩三、伊藤建三、永野昭三、鈴木勝の諸氏及び貴重な試料多數を提供され産狀等について教えて頂いた横濱大學櫻井欽一、釜石鑛山和田成人の兩氏に深謝する。研究費の一部は昭和28年度及び29年度文部省科學研究費によることを附記する。